GAOZHONGHUAXUE
AOLINPIKE JINGSAIJIAOCHENG

高中化学

奥林匹克

竞赛教程

浙江教育出版社

高中化学

奥林匹克

竞赛教程

- 高中数学 奥林匹克竞赛教程
- 高中生物 奥林匹克竞赛教程
- 高中化学 奥林匹克竞赛教程
- 高中物理 奥林匹克竞赛教程

ISBN 978-7-5338-4936-8

9 787533 849368 >

定 价: 26.00元

高中化学奥林匹克竞赛教程

浙江省教育学会中学化学教学分会编写

浙江教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

高中化学奥林匹克竞赛教程 / 浙江省教育学会中学化学教学分会编写. —杭州:浙江教育出版社, 2004.3(2版)(2007.6重印)

ISBN 978-7-5338-4936-8

Ⅰ. 高… Ⅱ. 浙… Ⅲ. 化学课-高中-教学参考资料 Ⅳ. G634.83

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第13617号

责任编辑 邱连根　　**责任校对** 雷　坚

封面设计 韩　波　　**责任印务** 温劲风

高中化学
奥林匹克竞赛教程

浙江省教育学会中学化学教学分会 **编写**

- 出版发行：浙江教育出版社
  (杭州市天目山路40号　邮编:310013)
- 印　　刷：富阳美术印刷有限公司
- 开　　本：787×1092　1/16
- 印　　张：29
- 字　　数：580 000
- 印　　数：5 001—8 000
- 版　　次：2004年3月第2版
- 印　　次：2007年6月第7次印刷
- 书　　号：ISBN 978-7-5338-4936-8
- 定　　价：26.00元

联系电话：0571-85170300-80928

e-mail：zjjy@zjcb.com

网　　址：www.zjeph.com

前　言

浙江省高中化学竞赛已举办了10多年，它对促进化学教学、选拔参加奥林匹克化学竞赛选手起到了很大的促进作用。浙江省高中化学竞赛涉及的内容主要是奥林匹克化学竞赛大纲中的一、二级水平的知识，这就要求参赛学生必须掌握中学化学教材中的基础知识并通过课外活动掌握超越高中教材的化学知识。由于缺乏相应的竞赛辅导用书，教师的课外辅导和学生的课外学习存在着较大的困难。为此，浙江省教育学会化学教学分会组织部分特级教师、高级教师和化学竞赛教练员编写此书，旨在为有关学校开展化学竞赛辅导教学提供方便。

本书涉及的知识主要是化学奥林匹克竞赛大纲中一、二级水平的知识。主要内容有化学竞赛专题知识、化学竞赛专题训练、化学竞赛试题选编。具体编写时分成五大块，每块分若干节，内容主要按教学单元顺序排列，便于教师进行同步辅导；每一节根据化学竞赛中的"热点"分成若干专题，其内容以高中化学知识的延伸和拓展为主，并配有相应的例题。每一节内容后配有相应的训练题，训练题以奥林匹克竞赛大纲一、二级水平的题目为主，也安排适量的三级水平的题目。

在编写过程中，我们力图突出以下几点：

1．超越教材。这种超越不是系统知识的简单补充，而是能力到位后的自然超越。通过知识的深化、例题的解析，使学生能够接受新的拓展性知识，并尽可能将新知识形成网络，全面掌握参加省高中化学竞赛必备的知识。

2．精选习题。所选的例题、训练题有特色，能起到举一反三的作用，尤其对于没有资料积累的师生会有很大的帮助。题目主要来自各省的竞赛辅导试题和竞赛试题，有较高的资料保存价值。例题解析不拘泥于就题论题，采用"想一想"的方式，扩散拓展，由解题牵引知识，做到解题技巧指导与知识扩展和谐统一。

3．针对竞赛。本书反映了我省4月份竞赛的总体构想，对于进一步提高选手的素质，更有效地选拔参加全国化学竞赛的选手具有较高的实用价值。

本书原编写人员有韩颖、林卫民、任学宝、张永久、史定海。参加本次修订人员有陈永平(第一章)、陈贵新(第二章)、陈进前(第三章)、胡列扬(第四章、第五章)。全书由林卫民、韩颖统稿。

编　者

2005年11月

目　　录

第一章　基本概念和理论

第二章　元素化学

第三章　有机化学

第四章　化学计算

第五章　化学实验

第六章　竞赛试题精选

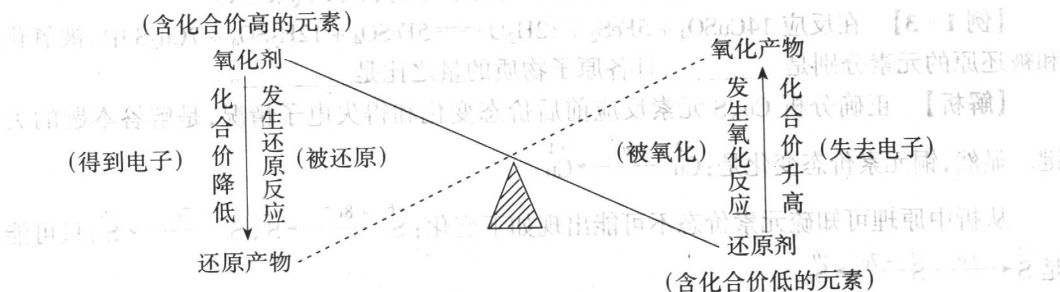
第一章 基本概念和理论

第一节 氧化还原反应

一、氧化还原反应的概念

1. 理清氧化还原反应的“五组”概念

氧化还原反应中的这几组概念之间形近实异，极易混淆，是这部分内容的难点之一。我们可以把这些错综复杂的关系比喻为“翘翘板”(实线表示氧化还原反应的起始状态，虚线表示反应后的状态)，以帮助记忆。



2. 化合价升降的“折中原理”

对于同一种元素不同价态之间发生的氧化还原反应，需要弄清以下内容：什么是氧化产物？什么是还原产物？就化合价来说，高价的降低，低价的升高，升降后最大程度只能相等，绝不能交叉。

【例 1-1】 在 $2FeS + 6H_2SO_4$(浓)$=\!=\!= Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 2S\downarrow + 6H_2O$ 的反应中：

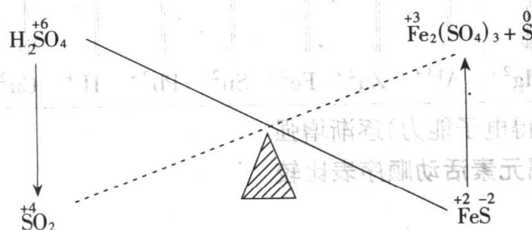
(1) 氧化剂是________，　　(2) 还原剂是________，

(3) 氧化产物是________，　　(4) 还原产物是________，

(5) 被氧化的元素是________，　　(6) 被还原的元素是________，

(7) 氧化过程是________，　　(8) 还原过程是________。

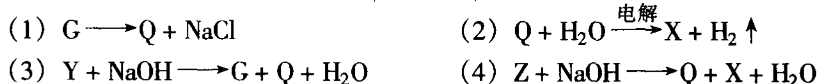
【解析】



根据反应的化学方程式,可以画出“翘翘板”,从图中可知:

(1)氧化剂是 H_2SO_4;(2)还原剂是 FeS;(3)氧化产物是 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 S;(4)还原产物是 SO_2;(5)被氧化的元素是 FeS 中的 Fe 元素和 S 元素;(6)被还原的元素是 H_2SO_4 中的 S 元素;(7)氧化过程是 $FeS \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + S$;(8)还原过程是 $H_2SO_4 \longrightarrow SO_2$。

【例 1-2】 G、Q、X、Y、Z 均为氯元素的含氧化合物,我们不知道这些化合物的分子式(或化学式),但知道它们在一定条件下具有如下的转换关系(未配平):



(1) $G \longrightarrow Q + NaCl$　　(2) $Q + H_2O \xrightarrow{电解} X + H_2\uparrow$

(3) $Y + NaOH \longrightarrow G + Q + H_2O$　　(4) $Z + NaOH \longrightarrow Q + X + H_2O$

这 5 种化合物中氯的化合价由低到高的顺序为________。

【解析】 在氧化还原反应中,元素的化合价必有升有降。(1)G 中氯的化合价降为 -1价($Na\overset{-1}{Cl}$),则 Q 中氯的化合价一定升高,故化合价:Q > G。(2)氢的化合价下降,Q 中氯的化合价升高,则化合价有 X > Q。(3)Y 中氯的化合价介于 Q、G 之间。(4)Z 中氯的化合价介于 Q、X 之间。因此氯的化合价由低到高的顺序为:G、Y、Q、Z、X。

【例 1-3】 在反应 $14CuSO_4 + 5FeS_2 + 12H_2O = 5FeSO_4 + 12H_2SO_4 + 7Cu_2S$ 中,被氧化和被还原的元素分别是________,且各原子物质的量之比是________。

【解析】 正确分析 Cu、S 元素反应前后价态变化和得失电子情况,是解答本题的关键。显然,铜元素价态变化是:$\overset{+2}{Cu} \xrightarrow{+e^-} \overset{+1}{Cu}$。

从折中原理可知硫元素价态不可能出现如下变化:$\overset{+6}{S} \xrightarrow{+8e^-} \overset{-2}{S}$, $\overset{-1}{S} \xrightarrow{-7e^-} \overset{+6}{S}$;只可能是 $\overset{-2}{S} \xleftarrow{+e^-} \overset{-1}{S} \xrightarrow{-7e^-} \overset{+6}{S}$。

因此,被氧化的是 FeS_2 中的硫元素,被还原的是 $CuSO_4$ 中的铜元素和 FeS_2 中的硫元素。由电子得失守恒可以推知:被还原的铜、被还原的硫和被氧化的硫物质的量之比是 14:7:3。

二、物质的氧化性和还原性

判断物质的氧化性或还原性的强弱,有以下一些规律:

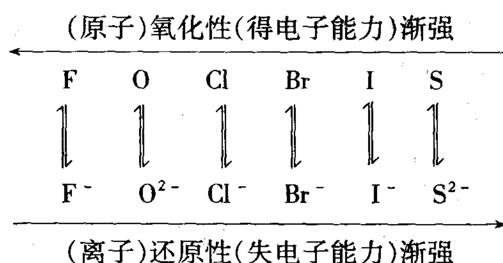
规律1:根据金属活动性顺序表比较

(原子)还原性(失电子能力)逐渐增强 ←

K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Sn	Pb	H	Cu	Fe^{2+}	Hg	Ag
⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅
K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	H^+	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Hg^{2+}	Ag^+

→ (离子)氧化性(得电子能力)逐渐增强

规律2:根据非金属元素活动顺序表比较

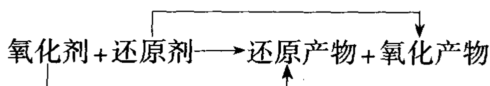


规律3:根据元素周期表比较

同周期元素,从左至右,金属的还原性渐减,金属离子(最高价)的氧化性渐增;非金属的氧化性渐增,其阴离子的还原性渐减。

同主族,从上至下,金属的还原性渐增,金属离子(同价)的氧化性渐减;非金属的氧化性渐减,其阴离子的还原性渐增。

规律4:根据反应的化学方程式进行判断



还原性:还原剂 > 还原产物;氧化性:氧化剂 > 氧化产物。

规律5:根据一种物质被氧化剂(或还原剂)氧化(或还原)的程度不同进行比较

如:$Cu + Cl_2 \xlongequal{\triangle} CuCl_2$,$2Cu + S \xlongequal{\triangle} Cu_2S$,根据铜被氧化程度的不同($\overset{+2}{Cu}$、$\overset{+1}{Cu}$),可判断单质的氧化性:$Cl_2 > S$。

规律6:根据氧化还原反应进行的难易程度(反应条件)的不同进行判断

如制取氯气可通过以下两个反应进行:

$2KMnO_4 + 16HCl(浓) = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$

$MnO_2 + 4HCl(浓) \xlongequal{\triangle} MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$

前者反应比后者容易,则可判断氧化性:$KMnO_4 > MnO_2$。

一般说来,同种元素的高价态物质比其低价态物质的氧化性要强。如氧化性:$Fe^{3+} > Fe^{2+}$,$K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 > \overset{+3}{Cr}Cl_3$。但也有例外,如 $HClO$、$HClO_2$、$HClO_3$、$HClO_4$ 中物质氧化性顺序是:$HClO > HClO_2 > HClO_3 > HClO_4$。

含氧酸根离子的氧化性与酸度有关。例如,NO_3^- 在中性或碱性溶液中的氧化性很弱,即使与 S^{2-}、I^-、Fe^{2+} 也能共存;若将溶液酸化后,NO_3^- 的氧化性明显增强,则不能与上述离子共存。

金属离子的氧化性还与共存的阴离子(或配位体)有关。通常金属离子与阴离子形成难溶物的溶解度越小,或与配位体形成的络合离子越稳定,其氧化性越弱。如氧化性:$AgCl > AgBr > AgI$;$[Ag(NH_3)_2]^+ > [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} > [Ag(CN)_2]^-$。

氧化性的强弱是指氧化剂能使其他物质的化合价升高(或失去电子)的能力,并不是指氧化剂本身被还原的程度;同样,还原性也如此。例如,浓硝酸、稀硝酸分别与铜反应时,前者 $H\overset{+5}{N}O_3 \longrightarrow \overset{+4}{N}O_2$,而后者 $H\overset{+5}{N}O_3 \longrightarrow \overset{+2}{N}O$。后者被还原的程度大于前者,但不能由

此错误地认为，稀硝酸的氧化性比浓硝酸强。事实上，前者氧化金属铜的能力比后者强。

【例 1-4】 已知反应 $2FeCl_3 + 2KI \xlongequal{} 2FeCl_2 + 2KCl + I_2$，往 FeI_2 溶液中通入一定量的 Cl_2，使一半的 Fe^{2+} 被氧化，试写出反应的化学方程式。

【解析】 根据"还原剂的还原性大于还原产物"可以判断，还原性：$I^- > Fe^{2+}$，所以在通入 Cl_2，有一半的 Fe^{2+} 被氧化时，溶液中的 I^- 已全部被氧化成 I_2。因此，反应后溶液中有三种产物：I_2、$FeCl_3$、$FeCl_2$。根据电子转移总数相等，可以配平得出反应的化学方程式：$4FeI_2 + 5Cl_2 \xlongequal{} 2FeCl_3 + 2FeCl_2 + 4I_2$。

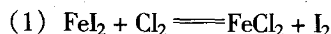
想一想 如果通入适量的 Cl_2，只将 I^- 氧化，反应的化学方程式如何写呢？显然应为：$FeI_2 + Cl_2 \xlongequal{} FeCl_2 + I_2$。

如果通入足量的 Cl_2，结果又如何呢？足量的 Cl_2 将 I^-、Fe^{2+} 全部氧化，反应的化学方程式应为：$2FeI_2 + 3Cl_2 \xlongequal{} 2FeCl_3 + 2I_2$。

由此可知，当氧化剂和还原剂的量不同时，反应产物会不一样。正因为这样，可以将上题改成一道求取值范围的题目：

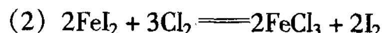
往一含有 a mol FeI_2 的溶液中通入 b mol Cl_2，试讨论 $\frac{b}{a}$ 的值与反应氧化产物的关系。

由于有前面的分析，对此问题的解决就简便多了。$\frac{b}{a}$ 的取值范围与产物关系如下：



(1) $FeI_2 + Cl_2 \xlongequal{} FeCl_2 + I_2$

当 $0 < \frac{b}{a} \leqslant 1$ 时，反应后的氧化产物只有 I_2；

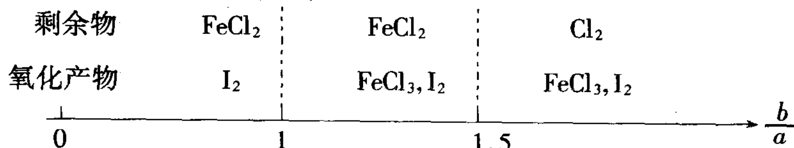


(2) $2FeI_2 + 3Cl_2 \xlongequal{} 2FeCl_3 + 2I_2$

当 $\frac{b}{a} \geqslant \frac{3}{2} = 1.5$ 时，反应后氧化产物有 $FeCl_3$ 和 I_2；

(3) 当 $1 < \frac{b}{a} < 1.5$ 时，反应后氧化产物有 $FeCl_3$ 和 I_2，溶液中还有未被氧化完的 $FeCl_2$。

如果用数轴表示，就更为形象：



问题讨论到此，还不算结束，请再想一想：如果往 $FeBr_2$ 溶液中通入 Cl_2，其结果又如何呢？不难看出，首先要考虑 Fe^{2+} 与 Br^- 的还原性强弱。当得知还原性 $Fe^{2+} > Br^-$ 时，我们同样可以根据上面的讨论写出不同的化学方程式：

$6FeBr_2 + 3Cl_2 \xlongequal{} 2FeCl_3 + 4FeBr_3$，此时只有 Fe^{2+} 被氧化；$2FeBr_2 + 3Cl_2 \xlongequal{} 2FeCl_3 + 2Br_2$，此时 Fe^{2+} 和 Br^- 全部被氧化。

同样也可以用数轴表示氧化剂与还原剂在不同比值时的产物情况（具体解答请读者完成）。

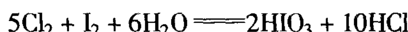
综上所述，我们还可以得出还原性强弱的顺序：$I^- > Fe^{2+} > Br^- > Cl^-$。

【例 1－5】 已知氧化性：$BrO_3^- > ClO_3^- > Cl_2 > IO_3^- > I_2$。现将饱和氯水逐滴滴入 KI 淀粉溶液中至过量。

（1）可观察到的现象是：①________________；②________________。

（2）写出有关的离子方程式：①________________；②________________。

【解析】 这是一道逆向思维题，即已知物质的氧化性（或还原性），推导能发生的氧化还原反应。根据粒子的氧化性强弱顺序：$Cl_2 > IO_3^- > I_2$，推知未知反应可按如下进行：



$$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O \xlongequal{\quad} 2HIO_3 + 10HCl$$

知道了这一点，答案不难得出：

（1）①溶液先呈现蓝色；②随饱和氯水的继续滴入，蓝色消失，溶液又呈无色。

（2）①$Cl_2 + 2I^- \xlongequal{\quad} 2Cl^- + I_2$；②$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O \xlongequal{\quad} 12H^+ + 2IO_3^- + 10Cl^-$。

【例 1－6】 已知在酸性条件下有以下反应关系：(1)$KBrO_3$ 能将 KI 氧化成 I_2 或 KIO_3，其本身被还原为 Br_2；(2)Br_2 能将 I^- 氧化为 I_2；(3)KIO_3 能将 I^- 氧化为 I_2，也能将 Br^- 氧化为 Br_2，其本身被还原为 I_2。

现向含 1 mol KI 的硫酸溶液中加入含 a mol $KBrO_3$ 的溶液，a 的取值不同，所得产物也不同。

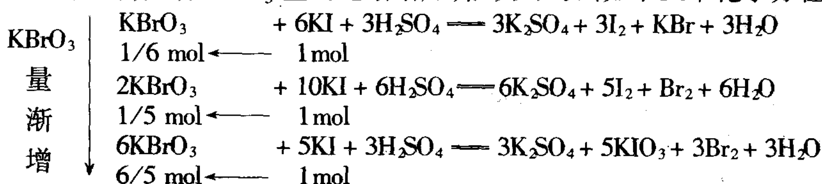
（1）试将讨论结果填入下表：

编号	a 的取值范围	产物的化学式（或离子符号）
①		I_2、Br^-
②	$\frac{1}{6} < a < \frac{1}{5}$	
③		I_2、IO_3^-、Br_2
④		

（2）计算上表编号③中当 $n_{(I_2)} = n_{(IO_3^-)}$ 时 a 的值。

【解析】 根据题意，氧化性：$BrO_3^- > IO_3^- > Br_2 > I_2$。

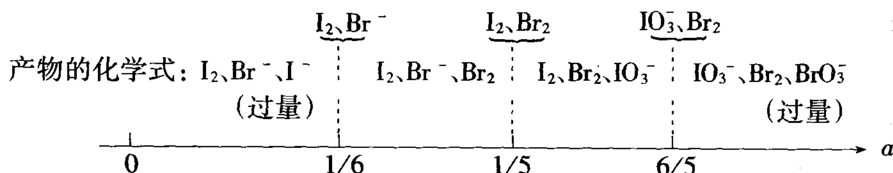
所以当 KI 量一定时，随着 $KBrO_3$ 量的逐渐增加，依次可写出如下三个化学方程式：



$KBrO_3$ 量渐增（↓）

$$KBrO_3 + 6KI + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3I_2 + KBr + 3H_2O$$
$$1/6\ mol \leftarrow 1\ mol$$
$$2KBrO_3 + 10KI + 6H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 5I_2 + Br_2 + 6H_2O$$
$$1/5\ mol \leftarrow 1\ mol$$
$$6KBrO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 5KIO_3 + 3Br_2 + 3H_2O$$
$$6/5\ mol \leftarrow 1\ mol$$

确定特殊点，并用数轴分析之：



这样很快可以得到答案：

（1）①$0 < a \leq \frac{1}{6}$，I_2、Br^-；②$\frac{1}{6} < a < \frac{1}{5}$，$I_2$、$Br^-$、$Br_2$；

③$\frac{1}{5} \leqslant a < \frac{6}{5}$，$I_2$、$Br_2$、$IO_3^-$；④$a \geqslant \frac{6}{5}$，$IO_3^-$、$Br^-$。

（2）因为 $2KBrO_3 + 10KI + 6H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 5I_2 + Br_2 + 6H_2O$

$2x \longleftarrow 10x \longleftarrow 5x$

$6KBrO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 5KIO_3 + 3Br_2 + 3H_2O$

$6x \longleftarrow 5x \longleftarrow 5x$

则有：$10x + 5x = 1$，　$2x + 6x = a$

$x = \frac{1}{15}$　　$a = \frac{8}{15}$

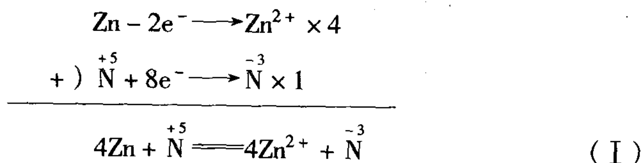
三、氧化还原反应的化学方程式书写和配平

1．根据化学实验书写化学方程式在化学竞赛题中较为常见，大多数竞赛题涉及的这类问题是在水溶液体系里发生的。所发生的氧化还原反应是有规律可循的。

【例 1－7】 把锌粉投入用氢氧化钠碱化的硝酸钠溶液，有氨气产生。试写出配平的化学方程式。[提示：产物中锌元素以 $Zn(OH)_4^{2-}$ 存在]

【解析】 这是一道典型的在水溶液里进行的“缺胳膊断腿”的氧化还原反应。可用下列步骤来解：

①先找出发生氧化和还原的元素，并进行配平：



$$Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+} \times 4$$

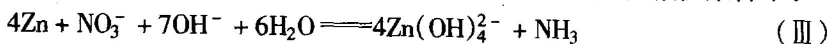
$$+)\ \overset{+5}{N} + 8e^- \longrightarrow \overset{-3}{N} \times 1$$

$$4Zn + \overset{+5}{N} = 4Zn^{2+} + \overset{-3}{N} \qquad (\text{I})$$

②写出已配平的（Ⅰ）式中的各元素在反应条件下实际存在的化学式：

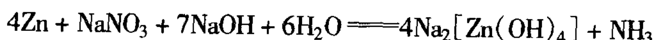
$$4Zn + NO_3^- = 4Zn(OH)_4^{2-} + NH_3 \qquad (\text{II})$$

然后再对（Ⅱ）式配平，配平时要注意反应条件，如本题是在碱性条件下：



$$4Zn + NO_3^- + 7OH^- + 6H_2O = 4Zn(OH)_4^{2-} + NH_3 \qquad (\text{III})$$

③最后把（Ⅲ）式改写成完整的化学方程式，即得：



$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH + 6H_2O = 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3$$

【例 1－8】 保险粉是 $Na_2S_2O_4$ 的工业俗名，被大量用于漂白和印染业。

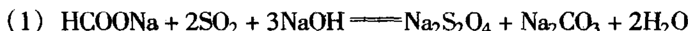
（1）保险粉的生产方法之一是将甲酸、烧碱在溶液中混合，然后通入 SO_2 发生反应。请写出反应的化学方程式。

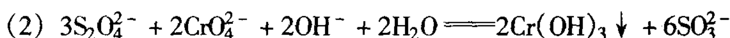
（2）保险粉的用途之一是除去碱性或中性废水中的铬酸根离子（CrO_4^{2-}）。请写出 $S_2O_4^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 反应（生成 Cr^{3+}）的离子方程式。

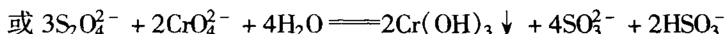
【解析】 （1）从价态变化看，硫元素的化合价下降（$\overset{+4}{S}O_2 \longrightarrow Na_2\overset{+3}{S}_2O_4$），那么反应中哪种元素的化合价升高呢？这是首先要考虑的问题。不难看出，体系中化合价升高的元素只可能是碳元素（$H\overset{+2}{C}OOH \longrightarrow \overset{+4}{C}O_2$ 或 $Na_2\overset{+4}{C}O_3$）。

（2）与高价态的 CrO_4^{2-} 相比，保险粉显然是作为还原剂的，其中 S 的平均化合价为 +3，升高至 +4 是合理的。书写化学方程式时，还要注意反应在中性或碱性条件下，Cr^{3+}

应转化为 $Cr(OH)_3$ 沉淀，且离子方程式两边不能出现 H^+ 或 SO_2 气体。具体答案如下：


（1）$HCOONa + 2SO_2 + 3NaOH = Na_2S_2O_4 + Na_2CO_3 + 2H_2O$


（2）$3S_2O_4^{2-} + 2CrO_4^{2-} + 2OH^- + 2H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 6SO_3^{2-}$


或 $3S_2O_4^{2-} + 2CrO_4^{2-} + 4H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 4SO_3^{2-} + 2HSO_3^-$

2．对一些较复杂的氧化还原反应的化学方程式的配平，按部就班地用课本上所讲的原则与步骤一般较为困难，碰到具体问题必须因反应而异，讲究配平技巧。这里介绍的一种配平技巧，简单易学，效果良好。

配平步骤如下：

第一步：确定标准物——首先配平的物质。观察被氧化、被还原的元素或原子是否全部被氧化或被还原，若全部被氧化或还原，则选择氧化剂或还原剂作标准物。若发生部分变化，氧化剂部分被还原，则选择还原剂和还原产物作标准物；还原剂部分被氧化，则选择氧化剂和氧化产物作标准物。若是自身氧化还原反应，则选择氧化产物和还原产物作标准物。

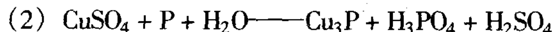
第二步：用"↑"、"↓"标明标准物一个分子化合价升降总数目。若一种物质中有多种元素化合价升降，则需要有整体观点。

第三步：十字交叉，确定标准物系数。

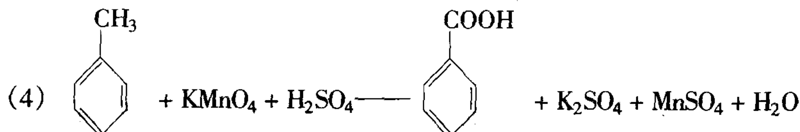
第四步：用观察法配平其他物质。

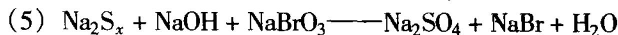
【例 1－9】 配平下列氧化还原反应的化学方程式：

（1）$Cu_2S + HNO_3 —— Cu(NO_3)_2 + NO\uparrow + H_2SO_4 + H_2O$

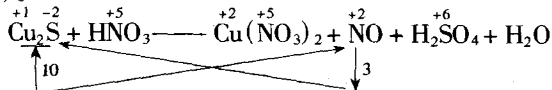

（2）$CuSO_4 + P + H_2O —— Cu_3P + H_3PO_4 + H_2SO_4$

（3）$Fe_3C + HNO_3 —— Fe(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$



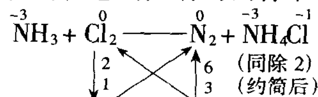

（5）$Na_2S_x + NaOH + NaBrO_3 —— Na_2SO_4 + NaBr + H_2O$

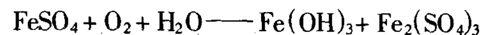
【解析】（1）Cu_2S 中的 Cu 和 S 元素化合价均升高，且所有原子都被氧化；HNO_3 中 N 原子化合价降低，但 N 原子只有部分被还原。故标准物应选择 Cu_2S（还原剂）和 NO（还原产物）。

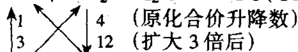


配平后：$3Cu_2S + 22HNO_3 = 6Cu(NO_3)_2 + 10NO\uparrow + 3H_2SO_4 + 8H_2O$

值得注意的是有时两标准物的化合价升降总数可以约简，也可以扩大。如：

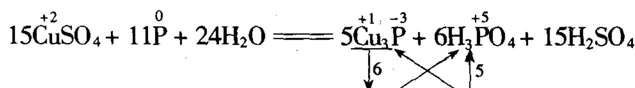



$FeSO_4 + O_2 + H_2O —— Fe(OH)_3 + Fe_2(SO_4)_3$

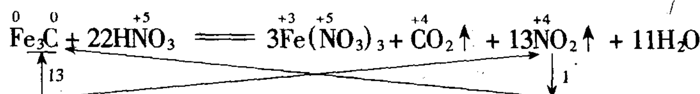


想一想 为什么后者需扩大3倍?

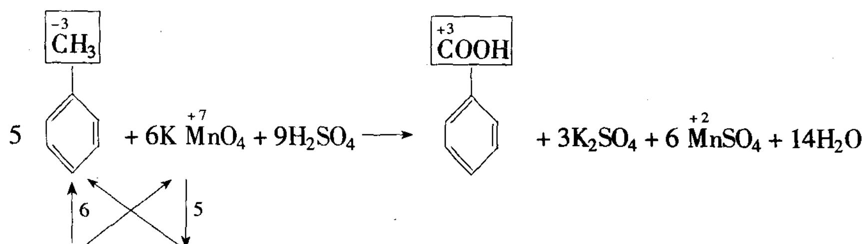
(2) P元素部分化合价升高,部分降低,即自身氧化还原反应,故标准物选Cu_3P(还原产物)和H_3PO_4(氧化产物)。配平后如下:



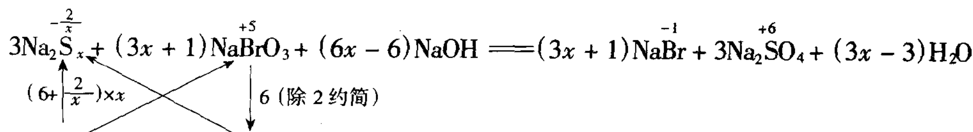
(3) 按常规化合价分析,复杂物质Fe_3C无法确定Fe和C的具体化合价,此时可设组成该物质的各元素化合价均为零价,再根据化合价升降法配平。经配平的化学方程式为:



(4) 本反应中,甲苯变为苯甲酸,只有甲基转变为羧基,其余部分均不变,故可用“局部法”来配平。



(5) 把反应物Na_2S_x中的“S_x”作为一个整体标为-2价。则有:



但是,此配平法作为一种技巧,它不是万能的,上述技巧只适用于:①所有自身氧化还原反应;②氧化剂或还原剂包括两种物质的氧化还原反应。

【训练题】

1. 下列粒子最易失电子的是 ( )
   (A) Fe^{2+} (B) Cl^- (C) Na^+ (D) Fe^{3+}
2. 已知常温下,在溶液中发生①$2A^{2+}+B_2 = 2A^{3+}+2B^-$; ②$16H^++10Z^-+2XO_4^- = 2X^{2+}+5Z_2+8H_2O$; ③$2B^-+Z_2 = B_2+2Z^-$反应,则下列叙述正确的是 ( )
   (A) X^{2+}是XO_4^-的还原产物
   (B) Z_2在②③反应中均为氧化剂
   (C) 反应$Z_2+2A^{2+} = 2A^{3+}+2Z^-$可以进行
   (D) 粒子氧化性$XO_4^- > Z_2 > A^{3+} > B_2$
3. 由反应物粒子一步直接实现的化学反应称为基元反应。某化学反应是通过三步基元反应实现的:①$Ce^{4+}+Mn^{2+} \longrightarrow Ce^{3+}+Mn^{3+}$;②$Ce^{4+}+Mn^{3+} \longrightarrow Ce^{3+}+Mn^{4+}$;③$Ti^++$

$Mn^{4+} \longrightarrow Ti^{3+} + Mn^{2+}$。由此可知,该反应的催化剂是 (　　)

(A) Ce^{4+}　(B) Ti^{3+}　(C) Mn^{3+}　(D) Mn^{2+}

4. 将 a mol 硫化亚铁投入含 $3a$ mol H_2SO_4 的浓硫酸中充分反应后,氧化还原产物分别是 Fe^{3+}、S、SO_2,则①硫化亚铁全部溶解;②放出 $1.5a$ mol 气体;③硫化亚铁部分溶解;④放出的气体少于 $1.5a$ mol;⑤无法确定。上列叙述正确的是 (　　)

(A) ①　(B) ②③　(C) ①④　(D) ⑤

5. 钠、钙、铜等金属能形成固态氢化物,如 NaH、CaH_2 和 CuH。NaH 是离子化合物,可由钠在较高温度下和氢气化合生成,其中的 H 元素呈 -1 价。NaH 和水作用放出氢气。据此,下列说法不正确的是 (　　)

(A) NaH 和水的作用是氧化还原反应　(B) NaH 有强还原性

(C) 1 mol NaH 和水反应生成 0.5 mol H_2　(D) H_2 和 Na 化合比氯气和 Na 化合难

6. 乙二酸俗称草酸,具有还原性。用 0.1 mol /L 的草酸溶液 20mL,恰好将 4×10^{-3} mol 的 VO_2^+ 还原,则在还原产物 VO^{n+} 中,n 值为 (　　)

(A) 5　(B) 4　(C) 3　(D) 2

7. 某稀硝酸溶液中加入 5.6g 铁粉,充分反应后,铁粉全部溶解放出 NO 气体,溶液质量增加 3.2g,则所得溶液中 Fe^{2+}、Fe^{3+} 的物质的量浓度之比为 (　　)

(A) 1∶1　(B) 2∶1　(C) 2∶3　(D) 4∶1

8. S_x^{2-} 离子可以看作$[S^{2-}+(x-1)S]$,对于 $As_2S_3 + 3S_2^{2-} = 2AsS_4^{3-} + S$ 的反应,正确的说法是 (　　)

(A) 属于置换反应　(B) AsS_4^{3-} 既是氧化产物,又是还原产物

(C) S_2^{2-} 是还原剂　(D) As_2S_3 是还原剂

9. 氯气跟碘在加热条件下,以等物质的量进行反应,可以生成一种红棕色液体氯化碘(ICl),氯化碘有很强的化学活泼性,跟锌、水发生反应的化学方程式如下:$2ICl + 2Zn = ZnI_2 + ZnCl_2$;$ICl + H_2O = HCl + HIO$。则下列叙述中正确的是 (　　)

(A) 氯化锌既是氧化产物又是还原产物

(B) 碘化锌既是氧化产物又是还原产物

(C) 在氯化碘跟水的反应中,ICl 是氧化剂,H_2O 是还原剂

(D) 氯化碘跟水的反应是非氧化还原反应

10. 单质 A 能从盐溶液中置换出单质 B,则下列说法中,不正确的是 (　　)

(A) 当 A、B 都是金属时,A 的金属活动性一定比 B 强

(B) 当 A、B 都是非金属时,A 的非金属活动性一定比 B 强

(C) 当 A 是金属时,B 可能是金属,也可能是非金属

(D) 当 A 是非金属时,B 可能是非金属,也可能是金属

11. 臭氧(O_3)是一种有腥味的淡蓝色气体,它具有比氧气更强的氧化性。臭氧能使湿润的淀粉碘化钾试纸变蓝,反应中有氧气生成。这个反应的化学方程式为:__________ ____________________,反应的氧化产物是__________,还原产物是__________。

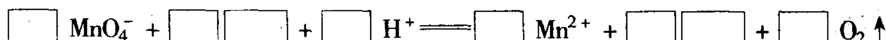
12. 长期以来人们一直认为氟的含氧酸不存在。自 1971 年美国科学家用 F_2 通过细冰末

获得 HFO(次氟酸)以后,人们才对 HFO 的研究引起了充分重视。

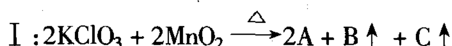
(1) HFO 的电子式为________。

(2) 次氟酸能与水反应得到溶液 A,A 中含有 B、C 两种溶质。B 常用于雕刻玻璃,C 在二氧化锰催化下能迅速分解生成一种能使带火星的木条复燃的气体。次氟酸与水反应的化学方程式为________________。

(3) 将 A 溶液滴入紫红色酸性高锰酸钾溶液中,溶液紫红色逐渐褪色。完成并配平有关反应的离子方程式(将系数及适宜物质的化学式填在空格内)。



13. 在氯酸钾的分解反应里,二氧化锰的催化问题到目前还没有肯定的解释。鉴于制得的氧气里有氯气的气味,生成的氯化钾带紫红色,认为反应过程如下:



(1) 试写出 A、B、C、D 的化学式:

A:________,B:________,C:________,D:________。

(2) 第Ⅰ步反应中,氧化产物是(填化学式)________;

被还原的元素是(填元素符号)________。

(3) 第Ⅲ步反应的化学方程式为________________________。

14. 铜在自然界多以 +1 价矿石存在,在固态特别是高温下 +1 价铜的化合物比 +2 价稳定。从辉铜矿(Cu_2S)炼铜的方法之一是:①将矿石高温通空气焙烧,生成两种氧化物。②将焙烧过的矿石加上比它质量约少一半的未经焙烧过的矿石,混合后隔绝空气再进行高温煅烧,结果得到金属铜和一种具有刺激气味的气体。写出这两个反应的化学方程式:①________________ ②________________。

15. 若锌与稀硝酸反应时有下列化学方程式:$4Zn + 10HNO_3 = aZn(NO_3)_2 + bM + cH_2O$,则 a、b、c、M 可能是________、________、________、________或________、________、________、________。

16. 已知反应:$AgF + Cl_2 + H_2O \longrightarrow AgCl + AgClO_3 + HF + O_2$(未配平),配平后,若 Cl_2 的系数为 a,则 AgF 的系数为________;若 $AgClO_3$ 的系数为 b,O_2 的系数为 c,则 AgCl 的系数为________。

17. 写出并配平下列反应的化学方程式。

(1) 恶臭的 CS_2 液体,滴入经硫酸酸化的高锰酸钾水溶液中,有硫析出,同时放出 CO_2。

(2) 海水中的亚铁离子和 CO_2,在一种铁细菌酶催化下将变成铁红和甲醛。

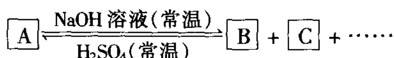
18. 配平下列离子方程式,并回答问题。

(2) 已知有 3.21g $Fe(OH)_3$ 参加反应,共转移了 5.42×10^{22} 个电子,则 $n =$________。FeO_4^{n-} 中铁的化合价为________。

(3) 根据(1)(2)推测 FeO_4^{n-} 能和下列哪些物质反应(只填序号)________。

(A) Cl_2　　(B) SO_2　　(C) H_2S　　(D) O_2

19. 在下图所示的反应关系中,A 是中学化学中常见的无机物,A、B、C 中都含有同一种元素 R,不含 R 的产物均已略去。



(1) 若 A 与 NaOH 溶液反应,产物有三种情况:只生成 B;只生成 C;生成 B + C。写出符合上述条件的 A 物质的两种不同类型物质的化学式:________________。

(2) 若 A 与 NaOH 溶液反应,无论以何种物质的量之比反应,其产物必为 B + C,则 A 的化学式可能是(只写一种)______。R 在 A、B、C 中的化合价必须满足的条件是:____________ ________________。

20. 往 100 mL 溴化亚铁溶液中缓缓通入 2.24 L(标准状况)氯气,结果溶液中有 1/3 溴离子被氧化成单质溴,求原溴化亚铁溶液的物质的量浓度。

21. 某短周期金属元素 4.8 g,与足量的极稀 HNO_3 完全反应后,在得到的溶液中加入足量的 NaOH 并加热,放出氨气 1.12 L(标准状况)。试通过计算回答这种金属是什么,并写出反应的化学方程式。

22. 将 20 g 铁粉投入 250 g 稀硝酸中(还原产物为 NO),若两者恰好反应,求:

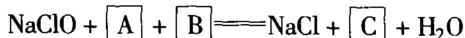
(1) 稀硝酸的质量分数。

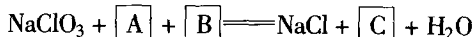
(2) 被还原的硝酸的物质的量。

23. 已知 Fe_3O_4 是一种混合价态化合物,其中 1/3 的 Fe 为 +2 价,2/3 的 Fe 为 +3 价,故 Fe 的平均化合价为 8/3 价。又知过渡元素高价化合物在酸性条件下有较强的氧化性,例如 $KMnO_4$ 等。钨(W)为ⅥB 族过渡元素,最高正价为 +6。现有钨酸钠晶体($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)0.990 g 加水溶解后,再加入一定量的锌粒和稀硫酸,反应生成一种蓝色化合物。用 0.044 mol /L 酸性高锰酸钾溶液滴定这种蓝色化合物,恰好将其氧化为一种黄色化合物,$KMnO_4$ 中的 +7 价的锰被还原为 Mn^{2+},共耗去 $KMnO_4$ 溶液 8.2 mL。若上述蓝色化合物与黄色化合物均可表示为钨的氧化物的形式,试通过计算确定蓝色化合物的化学式。

(已知在酸性条件下,$KMnO_4$ 的氧化性强于 +6 价钨的化合物的氧化性。)

24. 工业上为从 4J29 合金(铁钴镍合金)废料中提取钴和镍,一般先用硫酸溶解合金使其成为 Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+},再把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+},从而使 Fe^{3+} 转化为某种沉淀析出,达到与 Ni^{2+}、Co^{2+} 分离的目的。生产上要使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 而不使 Co^{2+}、Ni^{2+} 氧化的试剂是 NaClO 或 $NaClO_3$(均含少量 H_2SO_4)溶液,反应的部分化学方程式如下(A 为还原剂):





请完成以上反应的化学方程式,并回答实际生产中采用 $NaClO_3$ 来氧化 Fe^{2+} 比较合算的理由。

第二节　物质结构　元素周期律

一、原子结构和元素周期表结构

1. 核内结构

(1) 一种表示式：$^{A}_{Z}X$ 的含义。

(2) 2 个关系等式：Z = e－、A－Z = N。

(3) 3 种微粒：质子(Z)带一个正电荷，相对原子质量为 1.007；

中子(N)不带电荷，相对原子质量 1.008；

电子(e－)带一个负电荷，相对原子质量 1/1 836。

(4) 4 种"相对原子质量"：

①同位素的相对原子质量：指各同位素原子的绝对质量分别与$\frac{1}{12}$ $^{12}_{6}C$ 原子的绝对质量的比值。

②原子的近似相对原子质量：指某元素的一种同位素原子核中所含质子数和中子数之和，即原子的质量数。

③元素的相对原子质量：指某元素各种同位素的相对原子质量与该同位素原子所占的原子个数百分比(丰度)的乘积之和。

④元素的近似相对原子质量：指某元素各种同位素的近似相对原子质量(数值上与该原子质量数相等)与该同位素原子所占的原子个数百分比(丰度)的乘积之和。

2. 核外电子排布规律

(1) 各电子层最多容纳 $2n^2$ 个电子；

(2) 最外电子数不超过 8 个电子(K 层为不超过 2 个)；

(3) 次外(倒数第三)层电子数不超过 18(32)个电子。

3. 元素周期表的结构

(1) 周期：7 个横行为 7 个周期，元素原子的电子层数等于周期数。

各周期元素种数与稀有气体元素的电子排布：

周期	元素种数
1	2 种元素
2	8 种元素
3	8 种元素
4	18 种元素
5	18 种元素
6	32 种元素
7	23 种元素

稀有气体元素	电子排布						
$_{2}He$	2						
$_{10}Ne$	2	8					
$_{18}Ar$	2	8	8				
$_{36}Kr$	2	8	18	8			
$_{54}Xe$	2	8	18	18	8		
$_{86}Rn$	2	8	18	32	18	8	
$_{118}X$	2	8	18	32	32	18	8

(2) 族：18 个纵行，共 16 族，其中 7 个主族，7 个副族，1 个 0 族，1 个第Ⅷ族。

主族：既包含长周期元素，又包含短周期元素，主族族序数等于元素原子最外层电子数。

1～2 纵行及 13～17 纵行：依次为ⅠA、ⅡA 及ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅥA、ⅦA；

18 纵行：0 族（稀有气体）；8、9、10 三纵行：第Ⅷ族；

3～7 纵行：ⅢB、ⅣB、ⅤB、ⅥB、ⅦB；11～12 纵行：ⅠB、ⅡB。

【例 1－10】 目前普遍认为，质子和中子都由被称为 u 夸克和 d 夸克的两类夸克组成。u 夸克带电量为$\frac{2}{3}$e，d 夸克带电量 $-\frac{1}{3}$e，e 为基元电荷。下列论断可能正确的是 （　　）

（A）质子由 1 个 u 夸克和 1 个 d 夸克组成，中子由 1 个 u 夸克和 2 个 d 夸克组成

（B）质子由 2 个 u 夸克和 1 个 d 夸克组成，中子由 1 个 u 夸克和 2 个 d 夸克组成

（C）质子由 1 个 u 夸克和 2 个 d 夸克组成，中子由 2 个 u 夸克和 1 个 d 夸克组成

（D）质子由 2 个 u 夸克组成

【解析】 本题关键是要明确质子是一个单位正电荷，中子是不带电荷的粒子。了解了这一点不难确定本题答案是 B。

【例 1－11】 两种元素原子的核外电子层数之比与最外层电子数之比相等，则在周期表的前 10 号元素中，满足上述关系的元素共有 （　　）

（A）1 对　　（B）2 对　　（C）3 对　　（D）4 对

【解析】 本题思考方向：①因为前十号元素电子层数最多为二层，所以两种元素原子的核外电子层数（大号元素比小号元素）之比最大是 2，最小是 1。②两种同周期（即同层）元素最外层电子数之比不可能为 1。综合上述两点符合题给要求的这两种元素只能是第二层元素与第一层元素之间比，即 Be 与 H，C 与 He。故答案为 B。

【例 1－12】 自然界中，碳除了有 2 种稳定同位素 ^{12}C 和 ^{13}C 外，还有一种半衰期很长的放射性同位素 ^{14}C，丰度也十分稳定，如下表所示（注：数据后括号里的数字是最后一位或两位的精确度，^{14}C 只提供了大气丰度，地壳中的含量小于表中数据）：

同位素	相对原子质量	地壳丰度（原子分数）
^{12}C	12（整数）	0.989 3(8)
^{13}C	13.003 354 826(17)	0.010 7(8)
^{14}C	14.003 241 982(27)	1.2×10^{-16}（大气中）

试问：为什么通常碳的相对原子质量只是其稳定同位素的加权平均值而不将 ^{14}C 也加入取平均值？

【解析】 其实，我们只要动手算一下就会发现下列两式结果相同。

$12\times0.989\,3+13.003\,354\,826\times0.010\,7$

$12\times0.989\,3+13.003\,354\,826\times0.010\,7+14.003\,241\,982\times1.2\times10^{-16}$

这样就不难得出答案了。

答案：^{14}C 不加权不会影响计算结果的有效数字，因其丰度太低了。

【例 1－13】 1999 年是人造元素丰收年，一年间得到第 114、116 和 118 号三个新元

素。按已知的原子结构规律,118 号元素应是第________周期第________族元素,它的单质在常温常压下最可能呈现的状态是________(气、液、固选一填入)态。近日传闻俄罗斯合成了第 166 号元素,若已知原子结构规律不变,该元素应是第________周期第________族元素。

【解析】 原子核外电子是按层排布的,每层又分若干亚层。根据元素周期律,从第一周期开始,每周期元素种数分别为 2,8,8,18,18,32,32,32,50,50,由此可知稀有气体的原子序数为 2,10,18,36,54,86,118,168。明白了这些不难推得 114、118、166 号元素分别是第七周期第 IVA 族、第七周期零族和第八周期第 VIA 族元素。

答案:七　零　气　八　VIA

【例 1-14】 迄今已合成的最重元素是 112 号,它是用 $^{70}_{30}Zn$ 高能原子轰击 $^{208}_{82}Pb$ 的靶子,使锌核与铅核融合而得。科学家通过该放射性元素的一系列衰变的产物确定了它的存在,总共只捡出一个原子。该原子每次衰变都放出一个高能粒子,最后得到比较稳定的第 100 号元素镄的含 153 个中子的同位素。

(1) 112 号是第几周期第几族元素?

(2) 它是金属还是非金属?

(3) 你认为它的最高氧化态至少可以达到多少?

(4) 写出合成 112 元素的反应式(注反应式中的核素要用诸如 $^{3}_{1}H$、$^{208}_{82}Pb$ 等带上下标的符号来表示,112 号元素符号未定,可用 M 表示)

【解析】 (1) 这个试题的头三个问题都不难作答,只要做最简单的算术,只要在头脑中浮现出一张元素周期表即可。一般可以借助稀有气体的原子序数来作答。具体方法:先写出原子序数(2、10、18、36、54、86、118、168),接着用已知的原子序数同上述最接近的数字比较,如 114 号元素,与 118 号稀有元素(第七周期、零族)比较,很容易推得该元素在周期表中的位置是第七周期、第 IVA 族。关于金属与非金属判断,一般当原子核外电子层数 ≥ 最外层电子数,属金属元素(除 H 元素),当原子核外电子层数 < 最外层电子数,属非金属。价态的判断可以通过类同族元素的价态来作答。如 114 号元素是第 IVA 族元素,从已经学过的 C、Si、Ge、Sn、Pb 的价态可以知道,C、Si、Ge、Sn 四元素有 +2、+4 两种价态,且 +4 价态是稳定价态;Pb 也有 +2、+4 两种价态,但 +2 价是稳定价态。所以,不难知道 114 号元素也有两种价态:+2、+4,+2 价态化合物稳定。

(2) 这道试题的难点在第 4 问。必须首先懂得 α 粒子是质量数为 4 的氦核。思维流畅而敏捷的读者一眼就可发现,衰变的最终产物的质量数是奇数,而两个原子核融合后的质量数是偶数,核电荷又呈加和关系,因此,必定在融合时放出一个中子。这样,作简单的减法,就可以得出 112 号元素的质量数,问题就迎刃而解了。

从 112 到 100 释放 12 个质子,故共计发生 6 次衰变,放出 6 个 α 粒子,即放出 12 个中子,而题面信息说镄有 153 个中子,故 M 的中子数应为 153 + 12 = 165,质量数为 165 + 112 = 277。所以从粒子守恒知道,$^{70}_{30}Zn$ 与 $^{208}_{82}Pb$ 融合成 $^{277}_{112}M$ 后,还有一个中子放出。

答案:(1) 第七周期 IIB 族　(2) 金属　(3) +2 价　(4) $^{70}_{30}Zn + ^{208}_{82}Pb = ^{277}_{112}M + ^{1}_{0}n$

二、元素结构、性质、位置及其推断

元素推断题是一类重要的题目，它在历年高考和竞赛中都占较大比例。要圆满解决这类问题，必须具备以下的知识。

1．元素的结构、性质、位置

（1）结构方面

①原子结构次外层电子结构：

2 电子构型的元素⇒第二周期；

8 电子构型的元素⇒{第三周期，长周期ⅠA、ⅡA。

原子结构的特殊性（指 1～18 号元素）：原子核中无中子的原子：${}^{1}_{1}H$；核外最外层有 1 个电子的元素：H、Li、Na；核外最外层有 2 个电子的元素：Be、Mg、He；核外最外层电子数等于次外层电子数的元素：Be、Ar；核外最外层电子数是次外层电子数 2 倍的元素：C；核外电子层数与最外层电子数相等的元素：H、Be、Al；核外电子总数为最外层电子数 2 倍的元素：Be；核外次外层电子数是最外层电子数 2 倍的元素：Li、Si；核外内层电子数是最外层电子数 2 倍的元素：Li、P。

②离子结构。一般地说，短周期元素阳离子的电子层结构与上一周期稀有元素原子和阴离子的电子层结构相同。如：

He 型：H^-、Li^+、Be^{2+}

Ne 型：N^{3-}、O^{2-}、F^-、Na^+、Mg^{2+}、Al^{3+}

Ar 型：S^{2-}、Cl^-、K^+、Ca^{2+}

③晶体结构见下表。

	分子晶体	原子晶体	离子晶体	金属晶体
所属物质范围	共价化合物（除 SiO_2、SiC 等）、惰性气体、非金属单质（除 Si、C、B 等）	单质（Si、C、B） 化合物（SiO_2、SiC）	离子化合物	金属单质 合金
组成粒子	分子（惰性气体单原子分子）	原子	阴离子 阳离子	金属阳离子 自由电子
结合力	分子间作用力	共价键	离子键	金属键
特性	熔沸点很低、硬度小，纯净物不导电	熔沸点高，硬度大，不导电	固态不导电，熔化导电	导电、导热和延展性好

④分子结构。AB_n 型分子极性的简易判别法：

首先，标出元素 A 在分子中的化合价，然后看此价数的绝对值是否与 A 原子所在族序数相等。相等者为非极性分子，不相等者则为极性分子。例如：$\overset{+6}{S}O_3$ 分子中，S 为 +6 价，且 S 为第ⅥA 族，故 SO_3 为非极性分子；而 SO_2 分子中 S 为 +4 价，与其族数不相等，故 SO_2 为极性分子。

⑤周期表结构。由于稀有气体元素的原子序数为：2、10、18、36、54、86、118，用原子序数减去比它小而相近的稀有气体元素原子序数，即得该元素所在的纵行数。第 1、2 纵行为ⅠA、ⅡA 族，第 3～7 纵行为ⅢB～ⅦB，第 8～10 纵行为第Ⅷ族，第 11、12 纵行为ⅠB、ⅡB

族,第 13 ~ 17 纵行为ⅢA ~ ⅦA 族,第 18 纵行为零族。

(2) 性质方面

①粒子半径比较(略)。

②化合价。

最高正价 = 8 - | 最低负价 | = 最外层电子数 = 价电子数 = 主族数(F、O 除外)

正负化合价代数和等于零⇒ⅣA(+4, -4)

正负化合价代数和等于 2⇒ⅤA(+5, -3)

正负化合价代数和等于 4⇒ⅥA(+6, -2)

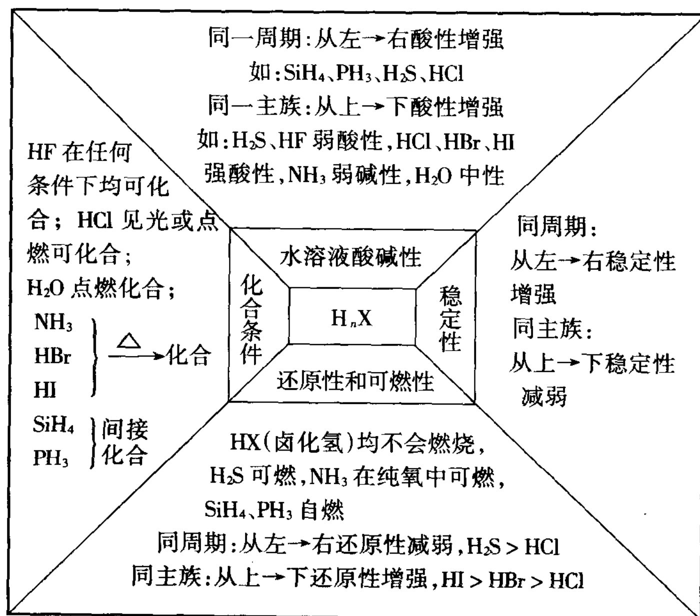
正负化合价代数和等于 6⇒ⅦA(+7, -1)

③元素最高氧化物对应水化物。

同周期:从左至右—碱→碱性减弱；酸→酸性增强

同主族:从上至下—碱→碱性增强；酸→酸性减弱

④气态氢化物见下表。



⑤重要物理特性、化学特性

a. 最轻气体——H_2;

b. 最难液化气体——He;

c. 最轻金属——Li;

d. 等质量金属与酸反应放出 H_2 最多的单质——Be;

e. 形成化合物种类最多的元素——C;

f. 第二周期最高价氧化物对应水化物属强酸的元素(或空气中含量最高的元素)——N;

g. 地壳中含量前五位元素——O、Si、Al、Fe、Ca;

h. 与水能剧烈反应放出氧气的元素——F;

i. 短周期金属元素中,能形成两种氧化物的元素——Na;

j. 第三周期中离子半径最小的元素——Al;

k. 第三周期中单质熔点最高的元素——Si;

l. 空气中易自燃的单质——P_4;

m. 1~18号元素中化合价最高的元素——Cl;

n. 第三周期中,单质熔点最低的元素——Ar。

(3) 重要关系式

①原子序数=核电荷数=质子数=核外电子数=质量数-中子数。

②阴离子核外电子数=核电荷数+负电荷数。

③阳离子核外电子数=核电荷数-正电荷数。

④主族序数=最外层电子数。

⑤周期序数=电子层数。

⑥相邻的短周期元素的原子序数为 x 和 $x\pm1$ 或 $x\pm8$ 关系(前者是左右关系,后者是上下关系)。

⑦一般说,族序数-2=本主族非金属元素的种数(ⅠA族除外)。

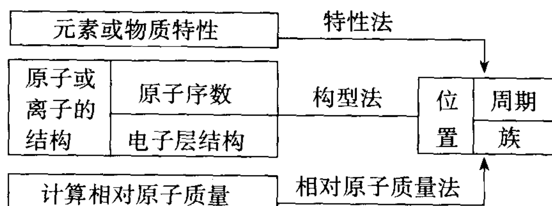
⑧若主族元素族序数为 m,周期数为 n,则:

a. $\frac{m}{n}<1$ 时,为金属,$\frac{m}{n}$ 值越小,金属性越强;

b. $\frac{m}{n}>1$ 时,是非金属,$\frac{m}{n}$ 值越大,非金属性越强;

c. $\frac{m}{n}=1$ 时是两性金属元素。

2. 求解元素性质、结构、位置的推断



【例1-15】 A、B、C、D为短周期中相邻两周期中的元素,其原子序数A>B>C>D。D和A形成简单离子后,它们的电子层相差两层。已知A处于第 n 族,D处于第 m 族,且A单质中只含共价键,B的气态氢化物的化学式为 H_2B,在其最高价氧化物中,B的百分含量为40%,B原子核内质子数和中子数相等。C和A可形成 CA_3 型化合物,C和A、B在同一周期,B与A左右相邻。试回答下列问题:

（1）若 $n-m=6$，则 A、D 形成的化合物的电子式为______；

（2）D 的原子序数为（用含 m 的代数式表示）______；

（3）C 离子的结构示意图为______；

（4）向 B 的氢化物的水溶液中滴入 A 单质的水溶液，发生反应的化学方程式为______________________________；

（5）向由 A、C 形成的化合物中滴入氨水，其反应的离子方程式为____________。

【解析】 推断题的特点是头绪多，线索多。在解题时一定要理清头绪和线索，抓住主要矛盾，找准突破口，解决一个，然后再各个击破。

本题的关键是确定 B 元素，亦即确定 B 元素作为突破口。可以有两种方法：

一是定性法：根据 B 的气态氢化物的化学式——H_2B，可知 B 为第ⅥA 族元素。由 A、B、C、D 为短周期元素，可知 B 为氧元素或硫元素，B 可形成氧化物，说明 B 只能是硫元素。

二是定量法：根据 B 的气态氢化物的化学式可知 B 为 -2 价，则 B 的最高正价为 $+6$ 价，其最高氧化物的化学式 BO_3。由 B 在其最高氧化物中的质量分数为 40%，可求得 B 的相对原子质量：

设 M_B 为 B 元素的相对原子质量，可得：

$$\frac{M_B}{M_B+3\times16}\times100\%=40\% \qquad M_B=32。$$

因为 B 原子核内质子数和中子数相等，所以 B 元素的质子数为 16，即 B 为硫元素。

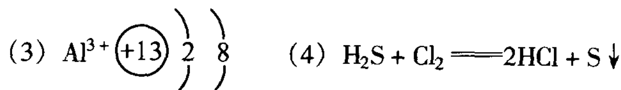
根据 A 的单质中只含有共价键，可知 A 元素为非金属。其原子序数大于 B，与 B 左右相邻，且为短周期元素，则 A 为氯元素。

根据 C 与 A 可形成 CA_3 型化合物，且 A 为氯元素，故在 CA_3 中 C 为 $+3$ 价，所以 C 为第ⅢA 族元素。由于 C 与 A、B 在同一周期，故 C 为铝元素。

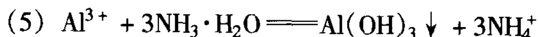
由于 D 和 A 形成离子后，它们的电子层数相差两层，A 元素的离子（Cl^-）核外有 3 个电子层，可知 D 的离子只有 1 个电子层，所以 D 只能是第二周期元素的阳离子（Li^+、Be^{2+}）。

答案：（1）当 $n-m=6$ 时，则 D 为ⅠA 锂，它与氯元素以离子键结合形成离子化合物，故电子式为 $Li^+[\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\times Cl:}}]^-$。

（2）D 元素在周期表第二周期第 m 族，所以它的原子只有 2 个电子层，其电子总数为 $2+m$，因此其原子序数亦为 $2+m$。



（3）Al^{3+} (+13) 2 8　　（4）$H_2S+Cl_2 = 2HCl+S\downarrow$



（5）$Al^{3+}+3NH_3\cdot H_2O = Al(OH)_3\downarrow+3NH_4^+$

【例 1-16】 今有 A、B、C、D 4 种短周期元素，它们的核电荷数依次增大。A 与 C、B 与 D 分别是同族元素。B、D 两元素的质子数之和是 A、C 两元素质子数之和的 2 倍。这 4 种元素中有一种元素的单质易溶解于 CS_2 溶剂中。则 4 种元素是：A ____、B ____、C ____、D ____。两种均含 4 种元素的化合物相互反应放出气体的化学方程式为______________________________。

【解析】 以某元素单质易溶于 CS_2 为突破口,知其可能是硫黄或白磷。S、P 两种元素都在短周期第 3 周期偏后,应在 C、D 中寻找。从 B 与 D 同族,B 在短周期只能在第 2 周期。B、D 的可能性以 N、P 或 O、S 最大。因 A、C 的质子数之和比 B、D 质子数之和小 1 倍,再试之。设 B、D 为 N、P,则质子数之和为 22,A、C 质子数之和应为 11,没有这种质子数之和的同族元素。设 B、D 为 O、S,则质子数之和为 24,A、C 质子数之和应为 12,恰好与 I A 中的 H、Na 质子数之和相符。

答案:H O Na S $NaHSO_3 + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$

三、化学键与化学能

1. 化学反应与热能的关系

化学反应中的能量变化,通常表现为热能的变化。化学上把有热量放出的化学反应叫做放热反应,把吸收热量的化学反应叫做吸热反应。在化学反应中放出或吸收的热量统称为反应热。

各种物质所具有的能量是不同的。根据能量守恒定律,如果反应物所具有的总能量高于生成物的总能量,那么在发生化学反应时,有一部分能量就会转变成热能等形式释放出来,这就是放热反应;如果反应物所具有的总能量低于生成物的总能量,那么在发生化学反应时,反应物就需要吸收能量才能转变为生成物,这就是吸热反应。

化学反应的过程,即可看成"贮存"在物质内部的能量转化为热能等而被释放出来,或者是热能等转化为物质内部的能量而被"贮存"起来的过程。

2. 反应热与键能的关系

(1) 键能:拆开 1 mol 共价键所吸收的能量或形成 1 mol 共价键所放出的能量。键能越大,表明键越牢固,含有该键的物质就越稳定。

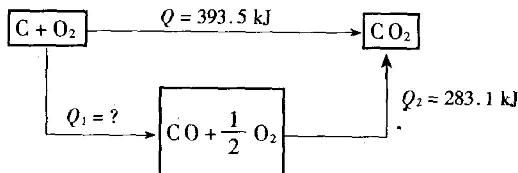
(2) 化学反应的实质是旧键的断裂和新键的生成,在整个变化过程中,除了体系的质量保持守恒外,体系的能量也守恒。

对于任一反应,都有:反应热 = 生成物键能之和 − 反应物键能之和

3. 盖斯定律

一个化学反应不论是一步完成,或是分几步完成,这个过程总的反应热相等,即一个反应的反应热只与起始状态和终了状态有关,而与变化途径无关。

例如:测定反应 $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g) + Q_1$ 的反应热 Q_1,由于该反应在生成 CO 的同时不可避免地生成少量 CO_2,用量热器不可能准确测量。利用盖斯定律,从易于测定的 $C(s) + O_2(g) = CO_2(g) + Q$ 和 $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g) + Q_2$ 中的 Q 和 Q_2 出发,计算出 Q_1 的值。计算方法可用下列图式表示:



$$Q_1 = Q - Q_2 = 393.5\,\text{kJ} - 283.1\,\text{kJ} = 110.4\,\text{kJ}$$

【例 1-17】 标准生成热是指某温度下，由处于标准状态的各种元素的最稳定状态的单质生成标准状态下某纯物质的单位物质的量(1 mol)的热效应。放热用"-"表示，吸热用"+"表示。已知碳的三种同素异形体为金刚石、石墨和 C_{60}，它们的密度分别为 $3.514\,g\cdot cm^{-3}$、$2.266\,g\cdot cm^{-3}$、$1.678\,g\cdot cm^{-3}$，标准生成热依次是 $+1.987\,kJ\cdot mol^{-1}$、0、$+2\,280\,kJ\cdot mol^{-1}$。

试回答：

(1) 标准状况下最稳定的碳单质是________，理由是____________________；

(2) 由石墨转化成 C_{60} 的条件是________温________压(填"高"或"低")，理由是____________________；

(3) 能够溶于有机溶剂的碳单质是________，理由是____________________；

(4) 在死火山中常能发现的碳单质是________，理由是____________________；在星际空间可望发现的碳单质是________，理由是____________________。

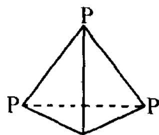
【解析】 (1) 石墨。因为石墨的标准生成热为零，根据标准生成热的定义可得。

(2) 高温低压。因石墨转化成 C_{60} 要吸热，高温有利；又因 C_{60} 密度小于石墨的密度，低压有利。

(3) C_{60}。因 C_{60} 是分子晶体。

(4) 在死火山中常能发现金刚石，因为火山中温度高，岩浆喷射时压强大，地壳中的石墨随岩浆喷出时易转化成金刚石；某些星际空间温度高，同时大气层稀薄，即压强低，有利于 C_{60} 的生成。

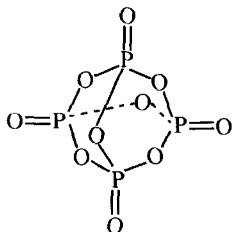
【例 1-18】 化学反应可视为旧键断裂和新键形成的过程，化学键的键能是两种原子间形成 1 mol 化学键(或其逆过程)时释放(或吸收)的能量，现提供以下化学键的键能($kJ\cdot mol^{-1}$)：



P—P 198，P—O 360，O═O 498，P═O 585。

根据这些数据，计算以下反应的反应热 Q：P_4(白磷) $+ 5O_2 \longrightarrow P_4O_{10} + Q$

资料：白磷是正四面体构型的分子(见图)，当与氧气作用形成 P_4O_{10} 时，每两个磷原子之间插入一个氧原子，此外，每个磷原子又以双键结合一个氧原子。$Q =$ ________ $kJ\cdot mol^{-1}$。



【解析】 白磷分子中有 P—P 键 6 个，根据资料确定 P_4O_{10} 分子结构如右图所示。P_4O_{10} 分子中有 P—O 键 12 个、P═O 键 4 个。

所以，$Q = 12\times360 + 4\times585 - 6\times198 - 5\times498 = 2\,982(kJ\cdot mol^{-1})$

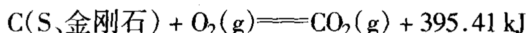
【例 1-19】 1840 年盖斯根据一系列实验事实得出规律，他指出"若一个反应可以分几步进行，则各步反应的反应热总和与这个反应一次发生时的反应热相同"。参照它回答：

(1) 使 a g SO_2 和 b g S 在碱性溶液中作用，恰好完全反应生成 $S_2O_3^{2-}$，若使 b g S 在碱性溶液中发生反应，生成 S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$，然后通 a g SO_2 也生成 $S_2O_3^{2-}$。各反应都在相同条件下进行，则

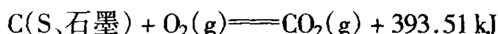
①反应热是否相同＿＿＿＿＿＿＿＿。

②两种情况生成 $S_2O_3^{2-}$ 的物质的量是否相同＿＿＿＿，简述其理由＿＿＿＿＿＿。

(2) 已知热化学方程式：



C(S、金刚石) + O_2(g)══CO_2(g) + 395.41 kJ

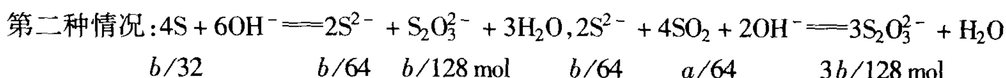


C(S、石墨) + O_2(g)══CO_2(g) + 393.51 kJ

则金刚石转化为石墨时的热化学方程式为＿＿＿＿；由热化学方程式看来更稳定的碳的同素异形体是＿＿＿＿＿＿＿。

【解析】 (1) ①两个反应是在相同条件下进行的，所用的反应物都是 a g SO_2、b g S，且生成物都是 $S_2O_3^{2-}$，由盖斯定律可知，两个反应的反应热应相等。

②第一种情况：$SO_2 + S + 2OH^- \!=\!=\!= S_2O_3^{2-} + H_2O$，因 a g SO_2 和 b g S 在碱性溶液中作用恰好完全反应生成 $S_2O_3^{2-}$，由此可知，$a = 2b$。生成 $S_2O_3^{2-}$ $a/64$ mol 或 $b/32$ mol；



第二种情况：$4S + 6OH^- \!=\!=\!= 2S^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3H_2O$，$2S^{2-} + 4SO_2 + 2OH^- \!=\!=\!= 3S_2O_3^{2-} + H_2O$

$b/32$　　$b/64$　$b/128$ mol　　$b/64$　$a/64$　　$3b/128$ mol

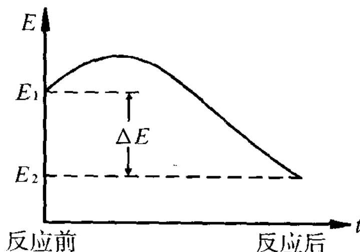
生成 $S_2O_3^{2-}$ 的物质的量 = $b/128 + 3b/128 = b/32$ mol，所以两种情况下生成 $S_2O_3^{2-}$ 的量相同。

(2) 把两个方程式叠加，可得：C(固、金刚石) = C(固、石墨) + 1.90 kJ，从热化学方程式可看出，由金刚石生成石墨时要放出热量，可知石墨的能量更低，故石墨更稳定。

【例 1－20】 已知 $NaOH + HCl \!=\!=\!= NaCl + H_2O + 57.3$ kJ，$Ca(OH)_2$(溶液) + H_2SO_4 ══ $CaSO_4 + 2H_2O + 130.3$ kJ。上述反应实质是 $H^+ + OH^- \!=\!=\!= H_2O$，导致反应放出的热量 $130.3 \neq 2 \times 57.3$ 的因素是什么？

【解析】 对于第一个反应可认为纯粹的 H^+ 和 OH^- 的中和放出 57.3 kJ 的热量；对于第二个反应来讲，因 $Ca(OH)_2$、H_2SO_4 均为二元酸碱，且 HSO_4^-、$[Ca(OH)]^+$ 在溶液中不能完全电离，因此，在反应过程中需要吸收一部分热量用于未电离离子的电离；同时由于生成的 $CaSO_4$ 微溶于水，在生成沉淀的过程中会放出热量。综合而言，其放出的热量超过其吸收的热量，所以放出的热量大于 2 倍 H^+ 和 OH^- 中和放出的热量。

【例 1－21】 下图是不饱和烃加氢时的能量变化示意图，具体数据如下表。



反应	ΔE
$CH_3C{\equiv}CCH_3 + 2H_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_2CH_3$	278 kJ/mol
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_2CH_3$	239 kJ/mol

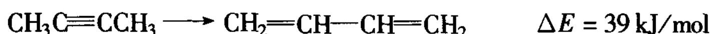
(化学反应总是向能量降低的方向进行)

(1) 如果 $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ 1 mol 与 H_2 2 mol 作用,其主要产物是________。

(2) 如果 $CH_3CHBrCHBrCH_3$ 与 NaOH 的醇溶液共热后,主要产物是 A,则 A 的结构简式为________,另一副产物是 B。

(3) 若反应(2)是吸热反应,试画出 A 与 B 能量变化差异的示意图。

【解析】 从题给条件可以推知:

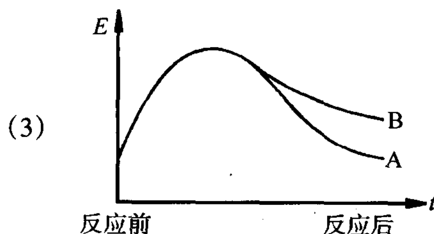


$CH_3C{\equiv}CCH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \qquad \Delta E = 39\ kJ/mol$

说明单炔烃的能量比共轭二烯烃的能量高,又因化学反应总是向能量降低的方向进行,所以当一个分子同时含有炔基和共轭二烯烃时,首先破坏炔基。同样道理,当共轭二烯烃或炔烃为竞争生成物时,应该优先生成共轭二烯烃。

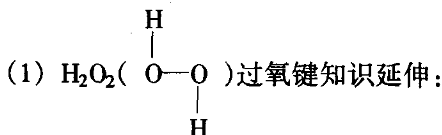
答案:(1) $CH_3(CH_2)_5CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$　(2) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$

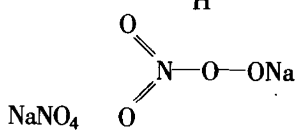
(3)

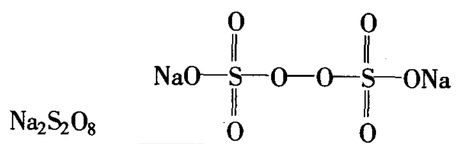


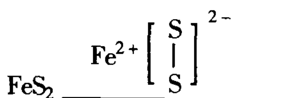
四、分子结构

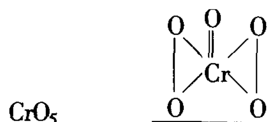
1. 从典型分子发散延伸,推断未知分子结构

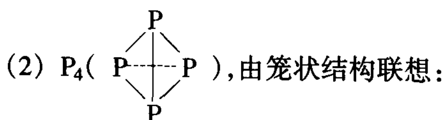
(1) H_2O_2()过氧键知识延伸:

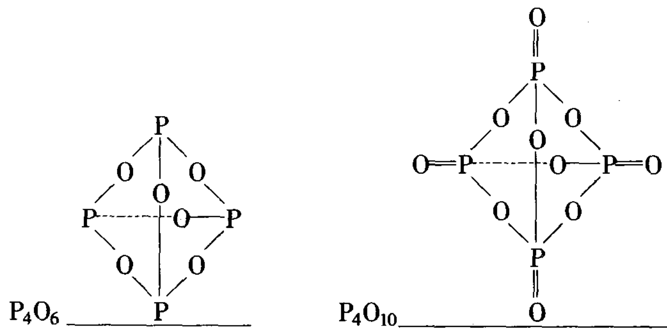
$NaNO_4$ 

$Na_2S_2O_8$ 

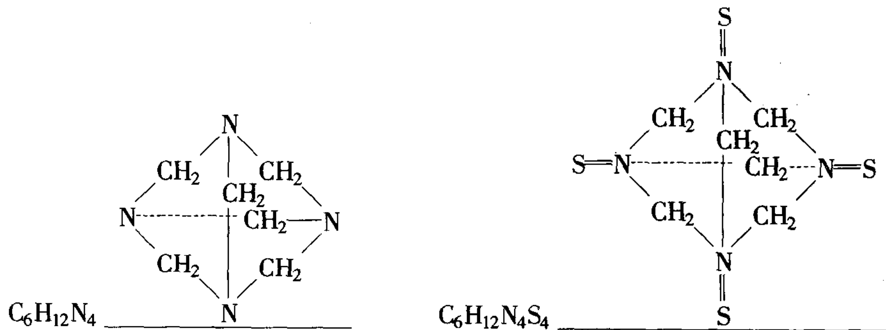
FeS_2 

CrO_5 

(2) P_4(),由笼状结构联想:

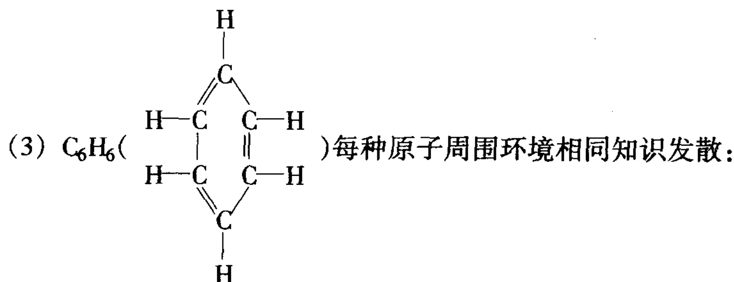


P_4O_6 ________　　P_4O_{10} ________

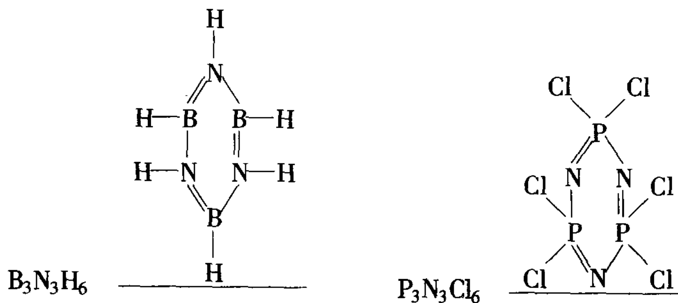


$C_6H_{12}N_4$ ________　　$C_6H_{12}N_4S_4$ ________

(3) C_6H_6(



)每种原子周围环境相同知识发散：



$B_3N_3H_6$ ________　　$P_3N_3Cl_6$ ________

2．运用有关分子结构的两大理论

(1) 等电子体理论。原子总数相等而且价电子数相等的分子(或离子)互为等电体，一般认为等电子体具有相同的空间结构。例如，CO_2、NO_2^+、N_3^- 结构类同。

下面介绍几种常见的等电子体：

①二原子 10 电子：N_2、CO、C_2^{2-}、NO^+、CN^-，粒子中都有共价叁键。

②三原子 16 电子：CO_2、N_2O、N_3^-、CN_2^-、NO_2^+、OCN^-、SCN^-、$BeCl_2$、$HgCl_2$，它们都是直线型的。

③三原子 18 电子：O_3、NO_2^-、SO_2，它们都是折线型的。

④四原子 24 电子：NO_3^-、CO_3^{2-}、BO_3^{3-}、BF_3 及气态 SO_3，它们都是平面三角型的。

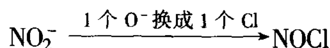
⑤四原子 26 电子：ClO_3^-、SO_3^{2-}、BrO_3^-、IO_3^-、XeO_3，它们都是三角锥型的。

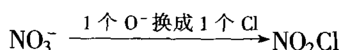
⑥五原子 8 电子：BH_4^-、CH_4、NH_4^+、SiH_4、PH_4^+，它们都是正四面体型的。

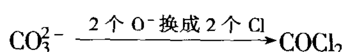
⑦五原子 32 电子：ClO_4^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、SiO_4^{4-}、SiF_4，它们都是正四面体型的。

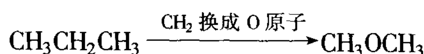
⑧七原子 48 电子：$H_2Sn(OH)_6$、$HSb(OH)_6$、$Te(OH)_6$、$IO(OH)_5$、$XeO_2(OH)_4$，它们都是八面体型的。

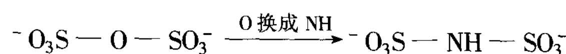
值得指出的是，在化合物中以等电子观点看：O^- 与 F、Cl、NH_2 相当，O 与 NH、CH_2 相当。由此可推知下列各组前后各两种分子(或离子)结构类同：

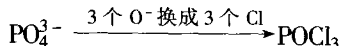

$NO_2^- \xrightarrow{1个O^-换成1个Cl} NOCl$


$NO_3^- \xrightarrow{1个O^-换成1个Cl} NO_2Cl$


$CO_3^{2-} \xrightarrow{2个O^-换成2个Cl} COCl_2$


$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{CH_2换成O原子} CH_3OCH_3$


$^-O_3S-O-SO_3^- \xrightarrow{O换成NH} {}^-O_3S-NH-SO_3^-$


$PO_4^{3-} \xrightarrow{3个O^-换成3个Cl} POCl_3$

(2) 分子极性理论。当 A 元素化合价处于最高价态时，则 AB_n 分子无极性，结构对称；否则分子有极性，结构不对称。

n	非极性分子结构类型	极性分子结构类型
$n=2$	直线型	折线型
$n=3$	平面三角型	三角锥型
$n=4$	正四面体型	(不要求)
$n=5$	三角双锥体型	四锥体型
$n=6$	正八面体型	(不要求)

最后还需要说明一点，当一个分子有孤对电子对存在时，它对成键电子对有压迫作用，使键角变小，即一般有以下的规律(排斥力大小)：

孤对电子对与孤对电子对 > 孤对电子对与成键电子对 > 成键电子对与成键电子对

【例 1-22】 PCl_3 的分子结构应是 ( )

(A) 平面三角型，键角小于 120°　　(B) 平面三角型，键角 120°

(C) 三角锥型，键角小于 109°28′　　(D) 三角锥型，键角 109°28′

【解析】 在 PCl_3 分子中，磷元素没有处于最高价态，故它具有极性，因而分子结构应

该是三角锥型。又知 PCl_3 分子中有一对孤对电子对，由于孤对电子对与成键电子对排斥力大于成键电子对与成键电子对的排斥力，故键角一定小于 109°28′。(想一想：为什么出现 109°28′这个数值呢?)所以正确答案是 C。

【例 1-23】 化学之核心是发现与合成新物质。1965 年舒尔茨曾设计过一种烷烃分子，1981 年伊顿将其合成。这种分子的结构里有 10 个碳原子，它们无结构上的差别，各以两种不同键角与其他碳原子相连。

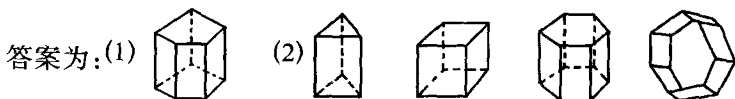
(1) 试画出这种分子的立体结构简式。

(2) 这种分子是舒尔茨设计的一个同系列的一员。试画出该同系列中与该化合物最相邻的另外 4 个成员的立体结构简式。

【解析】 这是一道以立体结构为主题的"谜语式"试题。化学竞赛"谜语式"试题不同于寻常谜语，其谜底多为猜谜人未知之物，需据"谜面"科学地创造出来。此题谜面："各碳原子以两种不同的键角与其他碳原子相连"是解题关键。1 个碳原子以两种不同键角与其他碳原子相连就至少要连 3 个碳原子，但连 4 个碳原子不可能。因为是"烷烃"，且具有"无结构差别"的碳原子，即不会是有的碳原子上不连氢原子而有的碳原子上连氢原子。可见每个碳原子上连 1 个氢原子和 3 个碳原子。故可推得：此分子定为 $C_{10}H_{10}$！又由不饱和度可见，此分子定为环烃。

想一想： 它是什么呢?

答案是惟一的——它是五角柱体烷！五角柱体烷的同系列应是各种柱体烷，通式为 C_nH_n，系差 CH，其相邻同系物当然是三角柱烷(C_6H_6，是苯的异构体)、四角柱烷(C_8H_8，立方烷)、六角柱烷($C_{12}H_{12}$)和七角柱烷($C_{14}H_{14}$)。



五、晶体空间结构

求解晶体结构，需明确以下三点：

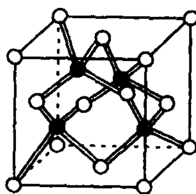
1. 要记住四种典型晶体组成的参数

晶体	晶体结构示意图	晶体中粒子分布详解
氯化钠晶体	立方结构 ●Na^+ ○Cl	Na^+ 和 Cl^- 交替占据立方体的顶点而向空间延伸。在每个 Na^+ 周围最近的等距离(设为 a)的 Cl^- 有 6 个(上、下、左、右、前、后)，在每个 Cl^- 周围最近的等距离的 Na^+ 亦有 6 个；在每个 Na^+ 周围最近的等距离(必为$\sqrt{2}a$)的 Na^+ 有 12 个(同层 4 个，上层 4 个，下层 4 个)，在每个 Cl^- 周围最近的等距离的 Cl^- 亦有 12 个

晶体	晶体结构示意图	晶体中粒子分布详解
氯化铯晶体	立方体心结构 ●Na⁺ ○Cl	每 8 个 Cs^+、8 个 Cl^- 各自构成立方体，在每个立方体的中心有一个异种离子（Cs^+ 或 Cl^-）。在每个 Cs^+ 周围最近的等距离（设为 $\sqrt{3}a/2$）的 Cl^- 有 8 个，在每个 Cs^+ 周围最近的等距离（必为 a）的 Cs^+ 有 6 个（上、下、左、右、前、后），在每个 Cl^- 周围最近的等距离的 Cl^- 亦有 6 个
二氧化碳晶体	立方面心结构 C O	每 8 个 CO_2 构成立方体且再在 6 个面的中心又各占据 1 个 CO_2。在每个 CO_2 周围等距离（$\sqrt{2}a/2$，a 为立方体棱长）最近的 CO_2 有 12 个（同层 4 个、上层 4 个、下层 4 个）
金刚石晶体	空间网状结构	每个 C 与另 4 个 C 以共价键结合，前者位于正四面体中心，后四者位于正四面体顶点。晶体中所有 C—C 键长相等、键角相等（均为 109°28′）；晶体中最小碳环由 6 个 C 组成且六者不在同一平面内；晶体中每个 C 参与了 4 条 C—C 键的形成，而在每条键中心的贡献只有一半，故 C 原子数与 C—C 键数之比为 1:2
石墨晶体	层状结构	层内存在共价键、金属键，层间以范德华力结合，兼具有原子晶体、金属晶体、分子晶体的特征。在层内，每个 C 与 3 个 C 形成 C—C 键，构成正六边形，键长相等，键角相等（均为 120°）；在晶体中，每个 C 参与了 3 条 C—C 键的形成，而在每条键中的贡献只有一半，每个正六形平均只占有 $6\times1/3=2$ 个 C，C 原子个数与 C—C 键数之比为 2:3
SiO_2 晶体	空间网状结构 Si O	每个 Si 与 4 个 O 结合，前者在正四面体的中心，后四者在正四面体的顶点；同时每个 O 被两个正四面体所共用。正四面体内键角为 109°28′，每个正四面体占有一个完整的 Si，四个"半个 O 原子"，故晶体中 Si 原子与 O 原子个数比为 $1:(4\times1/2)=1:2$

2. 要掌握计算晶胞组成的公式

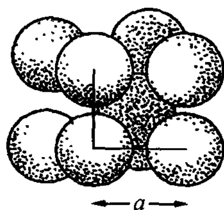
晶体质点位置	顶角	边	面	体心
对晶胞贡献	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1

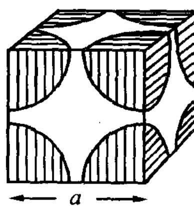


【例 1-24】 如图所示,金刚石晶胞实质上是由 8 个相邻的小立方体堆砌而成,图中 4 个黑色的圆球是相互错开排布的 4 个小立方体的重心,其他各圆球均处在晶胞的 8 个顶点和 6 个面心的位置。若晶胞的边长为 a,金刚石密度为 3.51 g/cm³。试求 C—C 键长 d 为多少?

【解析】 在每个晶胞中平均占有的 C 原子数为:$8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}+4\times1=8$,于是 1 mol 晶胞的体积为:$a^3\times N_A=12\times8/3.51$　解之 $a=3.58\times10^{-8}$(cm)。则晶胞体对角线 $L=\sqrt{3}a=4d$,于是 $d=\frac{\sqrt{3}a}{4}=1.55\times10^{-8}$(cm)

【例 1-25】 下左图所示是金属钨晶体的密堆结构模型。从金属钨晶体中划分出的一个晶胞(在晶体中,仍保持一定几何形状的最小单位,又称为单元晶胞)如下右图所示。它是一个立方体,立方体中每个角各有一个钨原子,中心有一个钨原子。实验测得金属钨的密度为 19.30 g/cm³,相对原子质量为 183.9,$N_A=6.02\times10^{23}$,假定金属钨为等径的钨原子刚性球,并采取上述方式紧密堆积。试回答:





(1) 每个晶胞中分摊到几个钨原子?

(2) 计算晶胞的边长 a;

(3) 计算钨原子的半径。

(提示:只有体对角线上各个球才是彼此接触的。)

【解析】 (1) 晶胞中每个角的钨原子为 8 个晶胞所共有,中心钨原子为该晶胞所有,故每个晶胞中分摊到的钨原子数 $=8\times1/8+1=2$

(2) 设晶胞的边长为 a,则每个晶胞占有的空间体积为 a^3,1 mol 钨原子占有的空间体积为 $183.9\ \text{g}\div19.30\ \text{g/cm}^3=a^3\times6.02\times10^{23}\div2$

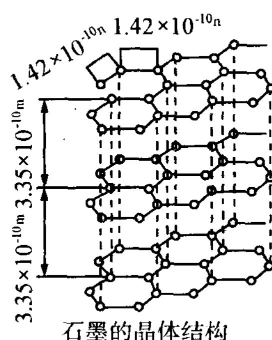
解得　$a=3.163\times10^{-8}$ cm

(3) 等径球采取图示的紧密堆积,只有体对角线上各个球才是彼此接触的,体对角线长为金属半径 r 的 4 倍,则体对角线 $=4r=\sqrt{3}a$,故

$r=(\sqrt{3}/4)\times a=\sqrt{3}\times3.163\times10^{-8}/4$ cm

$=1.37\times10^{-8}$ cm

【例 1-26】 根据石墨的晶体结构示意图,计算石墨晶体的密度。



石墨的晶体结构

【解析】 由右图知石墨晶体是由正六棱柱体共面垛积而成的。每个角顶原子均被6个柱体共有，所以，每个柱体分摊到的原子数 = 12 × 1/6 = 2

由于晶体的密度等于一个柱体中原子总质量除以一个柱体的体积，所以一个柱体中原子总质量 $= 2 \times 1.9927 \times 10^{-23}$ g $= 3.98 \times 10^{-23}$ g，一个柱体的体积 $= (\sqrt{3}/4) \times (1.42 \times 10^{-8}\ \text{cm})^2 \times 6 \times 3.35 \times 10^{-8}\ \text{cm} = 1.76 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3$

晶体的密度 $= 3.98 \times 10^{-23}\ \text{g} \div 1.76 \times 10^{-23}\text{cm}^3$

$= 2.27\ \text{g/cm}^{-3}$

【训练题】

1. 已知镓(Ga)有两种天然同位素，一种是 $^{69}_{31}Ga$，其原子在天然同位素原子中占60%。已知镓元素的摩尔质量为69.8 g/mol，由此推知镓的另一种同位素是　（　　）

(A) $^{68}_{31}Ga$　(B) $^{70}_{31}Ga$　(C) $^{71}_{31}Ga$　(D) $^{72}_{31}Ga$

2. 下列粒子中，核内中子数等于核外电子数的是　（　　）

(A) $^{y}_{x}E^{(2x-y)+}$　(B) $^{y}_{x}E^{(2x-y)-}$　(C) $^{2x+n}_{x}E^{n+}$　(D) $_{\frac{y}{2}-n}^{y}E^{n+}$

3. 下列叙述中，正确的是　（　　）

(A) 氧元素的相对原子质量是16.00，故氧原子核内的质子数和中子数均为8

(B) 氢元素的相对原子质量为1，故氢原子核内只有一个质子

(C) 氟元素只有一种天然同位素，其核内有9个质子和10个中子，因此氟元素相对原子质量为一整数—— 19.00

(D) 元素的相对原子质量仅取决于天然同位素的原子质量和相对丰度，而与人造同位素无关

4. 在63 g由 $^{26}_{12}Mg$ 与 $^{37}_{17}Cl$ 组成的氯化镁晶体中，含有的粒子数正确的是　（　　）

(A) $\frac{63}{26+37} \times 6.02 \times 10^{23}$ 个 Mg^{2+}　(B) $0.63 \times 6.02 \times 10^{23}$ 个 Cl^-

(C) $63 \times 54 \times 6.02 \times 10^{21}$ 个中子　(D) $0.63 \times 6.02 \times 10^{23}$ 个 $MgCl_2$ 分子

5. 与Ne的核外电子排布相同的离子跟与Ar的核外电子排布相同的离子所形成的化合物是　（　　）

(A) Na_2S　(B) CCl_4　(C) KCl　(D) KF

6. 下列粒子中半径之比小于1的是　（　　）

(A) $\frac{r(F^-)}{r(Mg^{2+})}$　(B) $\frac{r(O)}{r(Be)}$　(C) $\frac{r(Na)}{r(F)}$　(D) $\frac{r(Fe^{3+})}{r(Fe^{2+})}$

7. X、Y、Z是三种主族元素。如果 X^{m+} 与 Y^{n-} 具有相同的电子层结构，Z^{n-} 半径大于 Y^{n-}，则三种元素的原子序数由大到小的顺序是　（　　）

(A) Z > X > Y　(B) X > Y > Z　(C) Z > Y > X　(D) X > Z > Y

8. 下列电子式书写正确的是　（　　）

(A) HClO　H$\overset{\times}{\cdot}$$\underset{..}{\overset{..}{Cl}}$:$\underset{..}{\overset{..}{O}}$:　(B) CaC_2 中阴离子$[\,_{\times}^{\cdot}C :: C_{\times}^{\cdot}\,]^{2-}$

(C) 碳正离子　CH_3^+　$H\overset{\cdot}{\times}\overset{H}{\underset{H}{C}}+$　　(D) 羟基:O:H

9. 在10g氯化钠中，$^{23}_{11}Na$分别与$^{35}_{17}Cl$、$^{37}_{17}Cl$(氯的相对原子质量为35.5)相结合，则含$^{37}_{17}Cl$的质量是　(　)

(A) 1.49g　(B) 1.50g　(C) 1.55g　(D) 1.58g

10. 测得哈雷彗星上碳的两种同位素^{12}C和^{13}C的原子个数比为65:1，而地球上^{12}C和^{13}C的原子个数比为89:1。地球上碳元素的相对原子质量是12.011，那么哈雷彗星上碳元素的相对原子质量应是　(　)

(A) 12.000　(B) 12.009　(C) 12.015　(D) 12.980

11. R为短周期元素，其原子所具有的电子层数为最外层电子数的$\frac{1}{2}$。它可能形成的含氧酸根离子有①$R_2O_4^{2-}$　②RO_4^{2-}　③$R_2O_3^{2-}$　④RO_3^{2-}　下列判断正确的是　(　)

(A) 当它形成①时，不可能形成④

(B) 当它形成②时，可以形成③、④

(C) 当它形成①时，不可能形成②、③

(D) 当它形成②时，可以形成①

12. A、B两元素原子序数之和为19。A在周期表中位于B的上一周期并且是非金属元素，B为金属元素，则A、B两元素组成的化合物的化学式不可能是　(　)

(A) BA　(B) B_2A　(C) B_2A_2　(D) B_3A_2

13. 如果发现了原子序数为116的元素，对它有下列叙述：①位于第七周期；②是非金属元素；③最外电子层含有6个电子；④没有放射性；⑤属于氧族元素；⑥属于锕系元素。其中正确的是　(　)

(A) ①③⑤　(B) ②④⑥　(C) ①③⑥　(D) ③④⑤

14. A、B、C、D、E是同一短周期的五种元素。已知A和B的最高价氧化物对应的水化物呈碱性，且后者的碱性较前者强；C和D的气态氢化物溶于水均呈酸性，且前者较后者强；E是这5种元素中化学性质最不活泼的元素。则它们的原子序数由小到大的顺序是　(　)

(A) A、B、C、D、E　(B) C、D、A、B、E

(C) B、A、D、C、E　(D) E、C、D、A、B

15. 能说明BF_3分子的4个原子在同一平面的理由是　(　)

(A) 任意两个B—F键之间夹角均为120°　(B) B—F键为非极性共价键

(C) 3个B—F键的键能相同　(D) 3个B—F键的键长相等

16. A、B、C、D、E是核电荷数依次增大的五种短周期主族元素，原子半径按D、E、B、C、A顺序依次减小，B和E同主族。下列推断不正确的是　(　)

(A) A、B、E一定在不同周期

(B) A、D可能在同一主族

(C) C的最高价氧化物的水化物可能显碱性

(D) C和D的单质可能化合形成离子化合物

17. X、Y、Z 三种短周期元素，原子序数之和为 28。X、Y 为相邻周期元素。X、Z 为相同周期元素。Y 的质子数比 X 多 5 个。X 的最外层电子数等于 Y 最外层电子数的 2 倍。X 与 Z 的最外层电子数之和为 11。下列叙述正确的是 ( )
(A) 元素 Z 的气态氢化物和最高价氧化物的水化物均呈酸性
(B) X、Y、Z 三种元素组成的化合物，其水溶液呈碱性
(C) 元素 Y 可组成由共价键构成的单质
(D) X、Y 两种元素构成一种阴离子，该阴离子与酸反应时，可能变成 Y 的阳离子

18. 下列各指定粒子的数目之比不是 1∶1 的是 ( )
(A) 食盐晶体中的 Na^+ 和 Cl^-　(B) $NaHCO_3$ 晶体中的 Na^+ 和 HCO_3^-
(C) $^{24}_{12}Mg^{2+}$ 离子中的质子和中子　(D) NH_4Cl 溶液中的 NH_4^+ 和 Cl^-

19. 据报道，1996 年科学家在宇宙中发现了 H_3 分子，则 H_3 和 H_2 属于 ( )
(A) 氢的同位素　(B) 氢的同素异形体　(C) 同分异构体　(D) 同系物

20. 下列物质呈固体时必定属于分子晶体的是 ( )
(A) 非金属氧化物　(B) 含氧酸　(C) 非金属单质　(D) 金属氧化物

21. 已知下列元素的原子半径如下表：

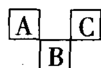
原子	N	S	O	Si
半径/10^{-10}m	0.75	1.02	0.74	1.17

根据以上数据，磷原子的半径(10^{-10}m)可能是 ( )
(A) 0.80　(B) 1.10　(C) 1.20　(D) 0.70

22. 由钾和氧组成的某种离子晶体含钾的质量分数是 $\frac{78}{126}$，其阴离子只有过氧离子(O_2^{2-})和超氧离子(O_2^-)两种。在此晶体中，过氧离子和超氧离子的物质的量之比为 ( )
(A) 2∶1　(B) 1∶1　(C) 1∶2　(D) 1∶3

23. 下列叙述中，正确的是 ( )
(A) 离子化合物中一定含有金属阳离子
(B) 离子晶体中一定只含有离子键，不含共价键
(C) 共价键只存在于共价化合物中
(D) 只含共价键的化合物才是共价化合物

24. 右图是周期表中短周期的一部分，A、B、C 3 种元素原子核外电子数之和等于 B 的质量数。B 原子核内质子数和中子数相等。下列叙述中不正确的是 ( )
(A) A 元素最高价氧化物的对应水化物具有强氧化性和不稳定性
(B) B 元素的氧化物、氢化物的水溶液都呈酸性
(C) C 元素的单质是非金属单质中惟一能跟水激烈反应的单质
(D) 3 种元素的原子半径的大小顺序是 B < A < C



25. X、Y 是第二或第三周期的同周期元素，它们可以形成离子化合物 X_nY_m，且离子均具有稀有气体的电子层结构，若 X 的原子序数为 a，则 Y 的原子序数可能是 ( )
(A) $a+8-(m+n)$　(B) $a+16-m-n$

(C) $a-m-n$　　(D) $a-8+(m+n)$

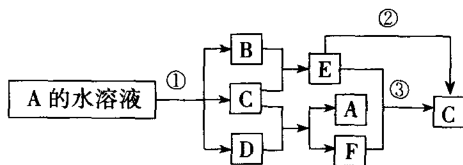
26. 下列各组物质的熔点按由低到高的顺序排列的是　（　）
(A) 二氧化硅、氢氧化钠、萘　　(B) 石墨、金刚石、晶体硅
(C) 钾、钠、镁　　(D) 1-庚烯、1-己烯、1-戊烯

27. X 和 Y 属短周期元素，X 原子的最外层电子数是次外层电子数的一半，Y 位于 X 的前一周期，且最外层只有一个电子，则 X 和 Y 形成的化合物的化学式可表示为　（　）
(A) XY　　(B) XY_2　　(C) XY_3　　(D) X_2Y_3

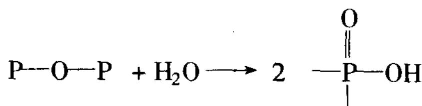
28. 化工行业已合成一种硬度比金刚石还大的晶体——氮化碳，若已知氮在此化合物中显 -3 价，推断：
(1) 它的化学式可能是________；(2) 其晶体类型为________晶体；
(3) 你认为其硬度比金刚石大的主要原因是____________。

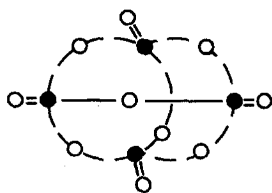
29. 有 A、B、C、D 4 种元素。常温下 A 的单质是暗红色液体，B、C、D 是短周期元素。D 元素原子 K 层的电子数是 B 元素原子核外电子数的 2 倍。C、D 元素原子最外电子层电子数相同。C 元素原子核内质子数是 D 元素原子核内质子数的 $\frac{1}{2}$。
(1) 各元素的符号是：A ______、B ______、C ______、D ______。
(2) 由上述元素组成的一种单质和两种氧化物间可发生氧化还原反应，生成两种酸。其反应的化学方程式是__________________。

30. 已知：X、Z、Y 三种短周期元素的核电荷数依次增大，X 与 Z 同主族，Y 与 Z 同周期。Y 与 Z 能形成原子个数比为 1:1 的离子化合物 A；X 与 Y 能形成原子个数比为 1:1 的共价化合物 E。有关 A 及其生成物之间的相互关系如下图（各步反应中所需的 H_2O 和生成的 H_2O 及必要的其他试剂均已略去）。回答下列问题：
(1) 写出第①步反应的条件：
______________________________；
(2) 写出第②步反应的化学方程式：
______________________________；
(3) 写出第③步反应的化学方程式：
______________________________。



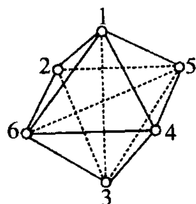
31. “五氧化二磷”分子组成实为“十氧化四磷”，其分子结构如下图（图中●表示磷原子，○表示氧原子），请回答下列问题：
(1) P_4O_{10} 分子中有________个 P—O—P 键。
(2) P_4O_{10} 极易与水化合，反应过程可表示为如下形式：



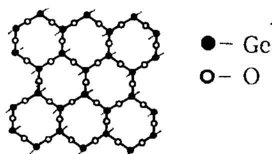


若一个 P_4O_{10} 与 4 个 H_2O 分子结合，则反应的化学方程式为
______________________________。
(3) 若每个 P_4O_{10} 分子结合 6 个 H_2O，则生成物结构简式为________________。

32. 已知$[Co(NH_3)_6]^{3+}$的立体结构如右图所示,其中小圆圈表示NH_3分子,且各相邻的NH_3分子间的距离相等,Co^{3+}离子位于八面体的中心。若其中2个NH_3分子被Cl^-取代,那么所形成的$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$的同分异构体的种数有________种。



33. β-羧乙基锗倍半氧化物(即Ge-132),其片层结构如右图。每个结构相同的基团都是由6个锗原子和6个氧原子构成的十二元环,每个锗原子还同时与3个氧原子相连结,形成可以任意延伸的片层,每个锗原子连接一个羧乙基($—CH_2CH_2COOH$),各片层间存在相互作用,连结成三维网状结构。



(1) 每个正六边形平均拥有________个锗原子,________个氧原子。

(2) Ge-132的化学式为__________。

34. A、B、C、D、E、F 6种元素。它们的原子序数都不大于20,且依次增大。B的气态氢化物是最稳定的气态氢化物,B与F化合生成的盐难溶于水;A的单质用于制热核反应的材料;D原子有3个电子层,最外层有4个电子;C、E两原子质子数之和是28,质子数之差是6。据此回答下列问题:

(1) E在第________周期第________族。

(2) 用化学式比较A和C、D和E的最高价氧化物对应的水化物的酸碱性的强弱。
碱性________大于________;酸性________大于________。

(3) 写出B、F组成的盐制取B的气态氢化物的化学方程式为______________,
该反应一般在________中进行。

35. (1) 根据硼在周期表中的位置,推断并写出氮化硼(BN,其中B的化合价为+3价)在赤热时与水蒸气反应生成两种物质的化学方程式为________________。

(2) 含有微量的二价锰盐的溶液,在浓硝酸中与PbO_2混合煮沸,溶液即呈紫红色,PbO_2转化为$Pb(NO_3)_2$,反应中没有气体生成。该反应的离子方程式是:
________________________。

36. 现有两类离子晶体:CsCl型与NaCl型。CsCl型的晶胞如图1,NaCl型的晶胞如图3(较小的粒子都表示阳离子,较大的都为阴离子)。为研究这些晶胞,对图1,沿AB到CD作一切面,得图2,并设$AB=CD=a$,a的最小极限值为$2r^-$(r^-为阴离子的半径);对图3,取一个平面,得图4,并设$ab=bc=2(r^++r^-)$,ac的最小极限值为$4r^-$。(r^+和r^-分别为阳离子和阴离子的半径。)

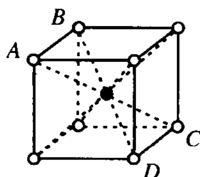


图1

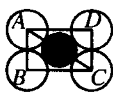


图2

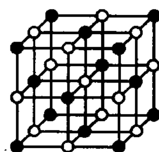


图3

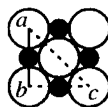


图4

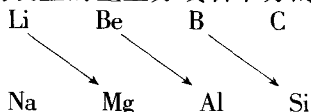
由此可以研究：离子晶体中较大的阴离子作为同一个阳离子的近邻离子，彼此相互接触，其个数（配位数）将如何直接取决于 r^+ 与 r^- 的比值。

(1) 借助晶胞图，分别对这两种类型晶体各选定一个阳离子，并以这个阳离子为中心，观察与该阳离子接触的近邻阴离子数，计算这个阳离子的配位数是多少。为什么与 Cl^- 构成离子晶体时，Na^+ 的配位数必然小于 Cs^+ 的配位数？

(2) 应用晶胞及其切面图，分别计算这两种类型晶体中可能的离子半径的比值 $\frac{r^+}{r^-}$。

37. 有 4 种化合物 W（通常状态下是气态），X（通常状态下是液态），Y、Z（通常状态下是固态），由 5 种短周期元素 A、B、C、D、E 组成。已知①原子序数 A < B < C < D < E，且 A 与 D 同族，C 与 E 同族，B 与 C 同周期；②W 由 A 和 B 组成，且 W 的化学式中，原子个数比 A:B = 1:1，X 由 A 和 C 组成，且 X 的分子中原子个数比 A:C = 1:1，Y 由 C 和 D 组成，属离子化合物，且测得 Y 固体中离子个数比为 1:1；③Z 由 D 和 E 组成，属离子化合物，且其中阳离子比阴离子少一个电子层。由此推断这 4 种化合物的化学式分别是：W ________，X ________，Y ________，Z ________。

38. 在周期表中同一主族元素的化学性质相似，但是也发现有些元素的化学性质和它在周期表里的左上方或右下方的另一主族元素相似，这称为对角线法则。示意图如下：



请据图回答下列问题：

(1) 简单解释如图对角线两元素的化学性质所以相似的原因（以镁和锂为例）：
________________________________。

(2) 铍的最高价氧化物的水化物是________化合物，证明这一结论的有关离子方程式是________________________________。

(3) 硼的单质熔点很高，说明它是________晶体。

(4) 下列叙述中，正确的是________。

(A) 氢氧化铍既能跟盐酸反应，又能跟烧碱溶液反应

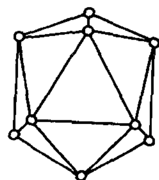
(B) 硅酸易溶于水

(C) 硼酸易溶于水，热稳定性强

(D) 氢氧化锂在空气中受热分解生成 Li_2O

39. 单质硼有无定形和晶体两种，参考表中数据，回答下列问题。

	金刚石	晶体硅	晶体硼
熔点/K	> 3823	1683	2573
沸点/K	5100	2628	2823
硬度/Moh	10	7.0	9.5



(1) 晶体硼的晶体类型属于________晶体，理由是________。

(2) 已知晶体硼的基本结构单元是由硼原子组成的正二十面体，如上图所示，其中有

20个等边三角形的面和一定数目的顶角,每个顶点各有1个硼原子。此基本结构单元由________个硼原子构成,其中B—B键的键角为________。

40. 参考表中物质的熔点,回答下列问题。

物质	NaF	NaCl	NaBr	NaI	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
熔点/℃	995	801	755	651	801	776	715	646
物质	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiI_4	$SiCl_4$	$GeCl_4$	$SbCl_4$	$PbCl_4$
熔点/℃	-90.4	-70.4	5.2	120	-70.4	-49.5	-36.2	-15

(1) 钠的卤化物及碱金属的氯化物的熔点与卤离子及碱金属离子的________有关,随着________的增大,熔点依次降低。

(2) 硅的卤化物及硅、锗、锡、铅的氯化物熔点与________有关,随着________增大,________增大,故熔点依次升高。

(3) 钠的卤化物的熔点比相应的硅的卤化物的熔点高得多,这与________有关,因为一般________比________熔点高。

第三节 化学反应速率 化学平衡

一、影响化学反应速率的因素

1. 不同的化学反应具有不同的反应速率,影响反应速率的主要因素是内因,即参加反应的物质的性质。

2. 在同一反应中,影响反应速率的因素是外因,即外界条件,主要有浓度、压强、温度、催化剂等。

(1) 浓度。当其他条件不变时,增加反应物的浓度,可以增大反应的速率。一般说来,增加气体和液体的浓度,反应速率加快。固体物质的反应与接触的表面积有关,故不能用固体物质的质量来表示浓度。一般情况下,将固体物质在一定温度下的浓度视为一常数,纯液体也应该视为浓度是不变的。

(2) 压强。当其他条件不变时,增大压强,可以增大反应速率。

有气体参加的反应,当温度保持不变时,则气体的压强与浓度成正比,增大压强,与增加反应物浓度的效果相同,从而使反应速率加快。如果参加反应的物质是固体或液体,则改变压强对它的体积改变很小,因而对它的浓度改变很小,可以认为压强的改变不影响它们的反应速率。

(3) 温度。当其他条件不变时,升高温度,一般都能使反应速度加快。

温度升高,不论对放热反应还是吸热反应来说,其反应速率都增大,只不过增大的倍数不同,吸热反应增大倍数多,放热反应增大倍数少。由实验测知,温度每升高10℃,反应速率通常增大到原来的2~4倍。

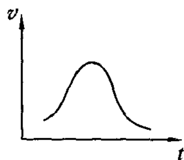
(4) 催化剂。能同等倍数地改变正、逆反应的速率,但不能使本来不会发生的反应变

为可能。正催化剂不是指只加快正反应速率,负催化剂也不是指只减慢正反应速率。正催化剂加快反应速率,负催化剂则减慢反应速率。(在没有特别说明时,催化剂都是指正催化剂。)催化剂具有选择性,在反应过程中催化剂是参与反应的,只不过在反应结束时与反应开始时其质与量不发生变化而已。

【例 1-27】 氯酸钾和亚硫酸氢钠发生氧化还原反应生成 Cl^- 和 SO_4^{2-},又知这个反应的速率与溶液中氢离子浓度有关。反应速率 v 和时间 t 的关系如下图所示,请据图回答下列问题:

(1) 为什么开始时反应速率加快?

(2) 为什么后期反应速率下降?



【解析】 有哪些因素能引起溶液中反应速率加快呢?①反应物浓度增加;②压强增大;③温度升高;④催化剂。根据题意,迅速排除压强与催化剂这两个因素。升高温度,反应速率加快,但题意并没有牵涉到热量变化,故不需考虑。接下来考虑反应物浓度,但题中并没有外加反应物,那就考虑题中所述的 H^+ 浓度变化了,那么又如何使 $c(H^+)$ 浓度发生变化的呢?由 $K\overset{+5}{Cl}O_3 \longrightarrow \overset{-1}{Cl}$, $NaH\overset{+4}{S}O_3 \longrightarrow \overset{+6}{S}O_4^{2-} + H^+$,可以推出由于反应产生 H^+,$c(H^+)$增大,符合已知的反应速率随溶液中 H^+ 浓度增加而加快,从而得解。

答案:(1) 反应开始时,$2KClO_3 + 6NaHSO_3 = 3Na_2SO_4 + 2KCl + 3H_2SO_4$,由于 H_2SO_4 的生成,$c(H^+)$浓度增大,反应速率增大。

(2) 一方面随着反应的进行,$KClO_3$ 和 $NaHSO_3$ 浓度逐渐变小,另一方面更重要的是 H^+ 与 HSO_3^- 发生副反应($HSO_3^- + H^+ = SO_2\uparrow + H_2O$),导致其浓度迅速减小,故速率迅速下降。

【例 1-28】 有一化学反应:$aA + bB = C$,根据影响化学反应速率的因素可得 $v_0 = kc(A)^m c(B)^n$,其中 k 是与温度有关的常数,为测定 k、m、n 的值,在 298K 时,将 A、B 溶液按不同浓度混合,得到下列实验数据:

编号	A 的初始浓度 /mol·L^{-1}	B 的初始浓度 /mol·L^{-1}	生成 C 的初始速率 /mol·L^{-1}·s^{-1}
1	1.0	1.0	1.2×10^{-2}
2	2.0	1.0	2.4×10^{-2}
3	4.0	1.0	4.9×10^{-2}
4	1.0	1.0	1.2×10^{-2}
5	1.0	2.0	4.8×10^{-2}
6	1.0	4.0	1.9×10^{-1}

(1) 根据上表可求得:m = ________,n = ________,k = ________,k 的单位是________。

(2) 若 $a = m$,$b = n$,当 $c(A) = c(B) = 2.0$ mol/L 时,求以 B 表示的初始反应速率。

【解析】 根据已知信息:$v_0 = kc(A)^m c(B)^n$,由此可知,当 B 物质的浓度不变(假设表

中的 1 mol/L),而 A 物质的起始浓度由 1 mol/L 增加到 2 mol/L 、4 mol/L ,即增大到原来的 2 倍、4 倍时,由表中数据可知,正反应(生成 C)速率则增大到原来的$\frac{0.024}{0.012}=2$倍、$\frac{0.049}{0.012}\approx 4$倍,据信息可得:$2c(A)^m=2, 4c(A)^m=4$,即 $m=1$。

同理,当 A 物质的起始浓度不变(假设为 1 mol/L),而 B 物质的起始浓度由 1 mol/L 增加到 2 mol/L 、4 mol/L ,即增大到原来的 2 倍、4 倍时,由表中可知,正反应(生成 C)速率则增大到原来的$\frac{0.049}{0.012}\approx 4$倍、$\frac{0.190}{0.012}=16$倍,即:$2c(B)^n=4, 4c(B)^n=16$,即 $n=2$。

故正确答案为:(1) $m=1, n=2, k=1.2\times10^{-2}$, k 单位为 $L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$。

(2) 因 $A+2B=C$, $v(C)=kc(A)c(B)^2=1.2\times10^{-2}\times2\times2^2=9.6\times10^{-2}$ mol/(L·s), $v(B)=2v(C)=1.92\times10^{-1}$ mol/(L·s)。

二、"等效平衡"问题

1. "等效平衡"的定义

在一定条件下(定温、定容或定温、定压),只有在起始时加入物质情况不同的同一可逆反应达到平衡时,任何相同组分的百分含量(体积、物质的量)均相同,这样的化学平衡互称等效平衡。

2. "等效平衡"的分类及解题规律

(1) 定温(T)、定容(V)条件下的等效平衡

Ⅰ类:对于一般可逆反应,在定 T、V 条件下,只改变起始时加入物质的情况,只要通过可逆反应的化学计量数比换算成平衡式左右两边同一边物质的量与原平衡相同,则两平衡等效。

【例 1-29】 在一定温度下,把 2 mol SO_2 和 1 mol O_2 通入一个一定容积的密闭容器里,发生如下反应:$2SO_2+O_2 \underset{\triangle}{\overset{催化剂}{\rightleftharpoons}} 2SO_3$,当此反应进行到一定程度时,反应混合物就处于化学平衡状态。现使该容器维持温度不变,令 a、b、c 分别代表初始加入的 SO_2、O_2 和 SO_3 的物质的量(mol)。如 a、b、c 取不同的数值,且必须满足一定的相互关系,才能保证达到平衡时,反应混合物中三种气体的体积分数仍跟上述平衡时完全相同。据此回答下列问题:

(1) 若 $a=0, b=0$,则 $c=$ ________。

(2) 若 $a=0.5$,则 $b=$ ________, $c=$ ________。

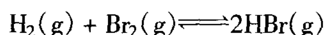
(3) a、b、c 必须满足的一般条件是(请用两个化学方程式表示,其中一个只含 a 和 c,另一个只含 b 和 c): ________________、________________。

【解析】 (1)由于 a、b 均为 0,故平衡是从逆反应开始的,2 mol SO_3 开始与 2 mol SO_2 和 1 mol O_2 开始是等效的。(2)是正、逆反应同时开始,0.5 mol SO_2 和 0.25 mol O_2 与 0.5 mol SO_3 是等效的,再加入 1.5 mol SO_3 就与起始 2 mol SO_3 等效。(3)题中要求"2 mol SO_2 和 1 mol O_2"与"a mol SO_2 + b mol O_2 + c mol SO_3"建立等效平衡。从 $2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ 可知:c mol $SO_3 \Leftrightarrow c$ mol $SO_2+\frac{c}{2}$ mol O_2,所以 a mol SO_2 + b mol O_2 + c mol $SO_3 \Leftrightarrow (a+c)$

mol SO_2 + ($b + c/2$) mol O_2，于是 $a + c = 2$，$b + c/2 = 1$。

Ⅱ类：在定 T、V 的情况下，对于反应前后气体分子数不变的可逆反应，只要反应物（或生成物）的物质的量的比例与原平衡相同，则两平衡等效。

【例 1-30】 在一个固定体积的密闭容器中，保持一定温度进行以下反应：



$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

已知加入 1 mol H_2 和 2 mol Br_2 时，反应达到平衡后生成 a mol HBr（见下表已知项）。在相同条件下，反应保持平衡时各组分的体积分数不变。据此完成下表。

已知 \ 编号	起始状态物质的量 n/mol			平衡时 HBr 的物质的量 n/mol
	H_2	Br_2	HBr	
	1	2	0	a
①	2	4	0	
②			1	$0.5a$
③	m	$y(y>2m)$		

【解析】 ①因为题中 $n(H_2):n(Br_2):n(HBr)$平衡 $=1:2:a$，所以 $2:4:2a$ 与上述平衡等效，故 $n(HBr)$平衡 $=2a$。

②起始状态时，有 1 mol HBr，则 H_2 和 Br_2分别为 0.5 mol 和 0.5 mol，按 $1:2:a$，可得 $0.5:1.0:0.5a$，故 H_2 和 Br_2原有物质的量应为 0 和 $1.0-0.5=0.5$(mol)。

③设起始 $n(HBr)$为 x mol，则 H_2 和 Br_2总量分别为$(m+\frac{x}{2})$ mol 和$(y+\frac{x}{2})$ mol，则 $(m+\frac{x}{2}):(y+\frac{x}{2})=1:2$，解之：$x=2(y-2m)$。

设 $n(HBr)$平衡为 z mol，可得：$2:a=(y+\frac{x}{2}):z$，所以 $z=(y-m)\cdot a$。

(2) 定温(T)、定压(p)条件下的等效平衡

Ⅲ类：在 T、p 相同的条件下，改变起始时加入物质的情况，只要按化学计量数换算成平衡式左右两边同一边物质的物质的量之比与原来平衡相同，则达到平衡后与原平衡等效。

【例 1-31】 在一个盛有催化剂且容积可变的密闭容器中，保持一定温度和压强，进行以下反应：$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$。已知加入 1 mol N_2 和 4 mol H_2 时，达到平衡后生成 a mol NH_3（见下表）。在相同温度、压强下，保持平衡时各组分的体积分数不变。据此完成下表：

已知 \ 编号	起始状态物质的量 n/mol			平衡时 NH_3 的物质的量 n/mol
	N_2	H_2	NH_3	
	1	4	0	a
①	1.5	6	0	
②			1	$0.5a$
③	m	$y(y\geqslant 4m)$		

【解析】 ①因为题干 $n(N_2):n(H_2):n(NH_3)$平衡 $= 1:4:a$，可得 $1.5:6:1.5a$，故 $n(NH_3)$平衡 $= 1.5a$。

②起始状态时，有 1 mol NH_3，则相当于 N_2 和 H_2 分别为 0.5 mol 和 1.5 mol，按 $1:4:a$，可得 $0.5:2:0.5a$，故 N_2 和 H_2 原有物质的量应为 0 和 $2 - 1.5 = 0.5$(mol)。

③设起始 $n(NH_3)$为 x mol，则相当于 N_2 和 H_2 总量分别为$(m + \frac{x}{2})$ mol 和$(y + \frac{3x}{2})$ mol，则$(m + \frac{x}{2}):(y + \frac{3x}{2}) = 1:4$，解得 $x = 2(y - 4m)$。设 $n(NH_3)$平衡为 z mol，可得：

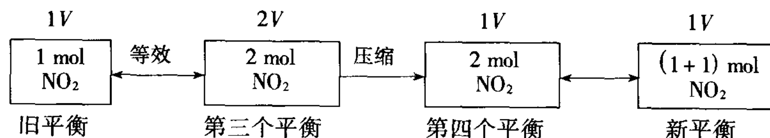
$4:a = (y + \frac{3x}{2}):z$，所以 $z = (y - 3m) \cdot a$。

当遇到直接比较条件改变后的新平衡与旧平衡等量的关系相当困难时，可考虑虚设一个与旧平衡等效的第三个平衡，然后通过压缩或扩大体积等变化产生与新平衡等效的第四个平衡，从而通过直接比较第三个平衡与第四个平衡等量的关系而获得正确答案。

【例 1－32】 在一密闭容器中，充入 1 mol NO_2，建立如下平衡：$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$

测得 NO_2 转化率为 $a\%$。在其他条件不变时，再充入 1 mol NO_2，待新平衡建立时，又测得 NO_2 的转化率为 $b\%$，试问：a、b 值的大小关系，并证明之。

【解析】 此题按一般方法解必定认为由于增加了反应物 NO_2，其转化率将减小。但加入 NO_2，不仅 NO_2 的浓度增大了，而且体系压强也增大了，两种因素均使平衡右移，转化率是增大还是减小还不能定。现作如下等效假设：



由图示直接比较第三、四两平衡可知：压缩使平衡 $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ 右移而使转化率 $b\% > a\%$，即 $b > a$。

从上面解题过程可知，在一定温度下的密闭容器中（容积不变）有一平衡，若增加某一反应物的量，化学平衡向正反应方向移动，该反应物的转化率的变化有如下规律：

规律 1　反应物只有一种时，例如，$aA(g) \rightleftharpoons bB(g) + cC(g)$

增加反应物 A 的量，平衡向正反应方向移动，该反应物 A 的转化率的变化与气体物质的系数有关。

①若 $a = b + c$，A 的转化率不变；

②若 $a > b + c$，A 的转化率增大；

③若 $a < b + c$，A 的转化率减小。

规律 2　反应物不止一种时，例如，$aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$

①若只增加一种反应物 A 的量，平衡向正反应方向移动，而 A 的转化率减小，B 的转化率增大。

②若按原比例同样倍数地增加反应物 A 和 B 的量，则平衡向正反应方向移动，而反应物转化率与规律 1 情况相同，与气体反应物系数有关，如若 $a + b < c + d$，则 A、B 的转化率都减小。

【例 1－33】 已知反应$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) + Q$，把 NO_2 充入一个由极易导热材料制成的密闭容器中(容积不变)，在一定条件下达到平衡后，若单独改变下列条件，能使平衡混合气体的平均相对分子质量增大的是　　(　　)

(A) 通入 NO_2　　(B) 通入 N_2O_4　　(C) 通入 N_2　　(D) 升温

【解析】 (A)通入 NO_2，由规律 1 中的②可知，NO_2 的转化率增大，则新平衡时 N_2O_4 的体积分数比原平衡时大，故新平衡时混合气体的平均相对分子质量增大。

(B)通入 N_2O_4 与通入 NO_2 是等效的。因平衡的建立与途径无关，与 A 相同，即新平衡时混合气体平均相对分子质量增大。或者解释为，向 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$的平衡体系中通入 N_2O_4，由规律 1 中③可知，N_2O_4 的转化率减小，则达新平衡时混合气中 N_2O_4 的体积分数比原平衡时大，故平衡时相对分子质量增大。

(C)通入 N_2，由于 N_2 的相对分子质量比 NO_2 和 N_2O_4 都小，通入 N_2 又不影响化学平衡的移动，故混合气体平均相对分子质量减小。

(D)升温，化学平衡向左移动，混合气体中 N_2O_4 的体积分数减小，故平均相对分子质量减小。故答案为 A、B。

另外，对有固体或液体参加的气体反应来说，由于固体或液体的浓度是常数，不随取量多少而改变，对化学平衡移动并没有影响，故把它排除在外不予考虑。

【例 1－34】 在某一温度下，容积不变的密闭容器中存在 $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$的平衡，若增加 CO_2 的量，平衡向________移动，CO_2 的转化率________。

【解析】 因为 C 是固体，不予考虑，本题的解答可根据规律 1 中的③，故平衡向右移动，CO_2 的转化率减小。

三、有关化学反应速率和化学平衡的实际问题

改变浓度、温度或压强单个因素对化学反应速率、化学平衡的影响是读者所熟悉的。然而，这种讨论是大大简化了的，或者是在一定实验条件(如恒温、恒容、恒压)下才能成立。因为改变一种因素也会引起其他因素的改变，如浓度对化学反应速率和化学平衡产生影响的同时，反应体系的温度也将因反应的热效应而发生改变；再者，若反应物或生成物中有气态物，则反应体系的压力也将有相应改变。这里将讨论多种因素对反应速率和化学平衡的影响问题。

【例 1－35】 夹取一根铁丝在灯焰上加热后，放入盛 O_2 的集气瓶中，铁丝很快(约为 2 秒)就“烧化”了，产物为 Fe_3O_4。另取一根粗细、长短、质量均和前者相同的铁丝，置于空气(O_2 占 21%)中，在灯焰上加热，经 1 分时间也烧不化。为什么？

【解析】 Fe 和 O_2 之间是多相反应，在一定条件下其反应速率取决于 Fe 的表面积和 O_2 的浓度。今用 2 根表面积相同的铁丝作实验，其初始反应速率(在一定温度下)取决于 O_2 浓度。倘若 Fe 和 O_2 反应的速率仅取决于 O_2 的浓度，那么在空气中加热 10 秒(是 2 秒的 5 倍，恰好补上空气中 O_2 的不足)，铁丝也该“烧化”了吧。而实验事实是，铁丝在空气中加热 1 分也未“烧化”，表明除 O_2 的浓度外必有其他原因。

在纯 O_2(设其压力为 101kPa)中反应速率快，单位时间内释放热量大(Fe 和 O_2 化合是放热过程)，使反应体系温度明显升高，反应速率也加快……所以铁被“烧化”)。在空气中

[$p(O_2) \approx 21kPa$]反应速率相对较慢，一方面单位时间内释放热量少，另一方面空气中氮气等气体还要带走一部分热量，故温度升高不如前者明显，对化学反应速率的影响就要小得多，所以烧不化。

【例 1-36】 有人断言：等体积、等浓度（0.10 mol/L）的盐酸和醋酸分别和足量的Mg、Zn反应的现象是：Mg、Zn分别与盐酸反应的速率均比它们与醋酸反应的速率快，但最终生成 H_2 的体积相同。请判断上述说法是否可靠，并简述理由。

【解析】 盐酸是强酸，溶液中的 H^+ 浓度明显大于同物质的量浓度醋酸中的 H^+ 浓度，所以Mg、Zn与盐酸的反应速率较快，随后由于HCl、HAc浓度下降，溶液中 H^+ 浓度相应降低，生成 H_2 的速率逐渐减慢。

当0.10 mol/L HCl溶液被消耗掉90%（余10%）时，浓度下降为0.01 mol/L（pH = 2），被消耗掉99%时，$c(H^+) = 0.001$ mol/L 。Mg能和pH = 1至pH = 6，甚至是pH = 7的溶液作用生成 H_2。而Zn只能和pH = 1 ~ 2的溶液反应，尚能和pH = 3 ~ 4的溶液反应，但不能和pH > 5的溶液反应。如果“完全”反应是指99%以上的酸参与作用，则Mg、Zn均能和0.1 mol/L盐酸发生完全反应。

由HAc的浓度（0.10 mol/L）和电离度知识可知，0.1 mol/L HAc中 $c(H^+)$ 为 1.3×10^{-3} mol/L，即pH = 2.8。当HAc消耗掉一半时，此时溶液中 $c(Ac^-) \approx c(HAc)$，即pH = 4.8；消耗掉91%时，pH = 5.8；消耗掉99%时，pH = 6.8……因为Mg尚能与pH接近7的溶液作用，所以Mg能和0.10 mol/L HAc发生完全反应。而对于活动性明显弱于Mg的Zn就不同了，Zn不能和pH > 5的溶液反应，所以Zn不可能与HAc溶液发生完全的反应，即释放 H_2 的体积明显少于Zn与盐酸释放 H_2 的体积。

这个问题的实质是：对于弱酸（HAc），在反应过程中因 Ac^- 浓度增大，抑制了HAc的电离，使溶液中的 H^+ 浓度下降得更多。

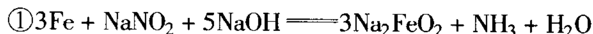
具体答案是：

与HAc同浓度（0.10 mol/L）的HCl溶液中的 $c(H^+)$ 较大，所以起始时，盐酸与Mg、Zn的反应速率快于两种金属与醋酸的反应速率。

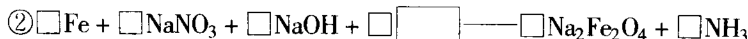
HCl是强酸，能分别与Mg、Zn发生较完全的反应（习惯上把消耗掉99%以上试剂的反应归为“完全”反应）。

HAc是弱酸，分别与Mg、Zn反应时生成的 Ac^- 将抑制HAc电离，pH增大较快，反应速率明显减慢。最终，Mg能与HAc发生“完全”的反应，释放 H_2 的体积和Mg与盐酸（同浓度、同体积）生成 H_2 的体积“大致”相同。而Zn和HAc反应生成 H_2 的体积小于Zn与盐酸反应生成 H_2 的体积。

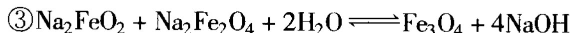
【例 1-37】 为了防止铁生锈，可对铁制品表面进行“发蓝”处理：把铁制品浸入热的 $NaNO_2$、$NaNO_3$、NaOH混合溶液中，使它的表面氧化生成一层致密的 Fe_3O_4 氧化膜，所发生反应的化学方程式可表示如下：



①$3Fe + NaNO_2 + 5NaOH = 3Na_2FeO_2 + NH_3 + H_2O$



②□Fe + □$NaNO_3$ + □NaOH + □[　　] —— □$Na_2Fe_2O_4$ + □NH_3



③$Na_2FeO_2 + Na_2Fe_2O_4 + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4NaOH$

(1) 请配平反应②的化学方程式,将配平系数填入方框内。

(2) Na_2FeO_2 称为亚铁酸钠,$Na_2Fe_2O_4$ 的名称是________。

(3) 若上述热的混合溶液中 NaOH 的含量太小,则氧化膜的厚度就太薄,其原因可能是________;若 NaOH 的含量太大,则氧化膜的厚度也太薄,其原因可能是________。

【解析】 (1) 8、3、5、$2H_2O$、4、3 (2) 铁酸钠 (3) NaOH 含量小,使反应①生成的 Na_2FeO_2 和反应②生成的 $Na_2Fe_2O_4$ 的质量都小,致使反应③生成的 Fe_3O_4 的质量也小;NaOH 含量太大,使反应③的化学平衡向逆反应方向移动,使生成 Fe_3O_4 的质量减小

【例 1-38】 有一批做过银镜反应实验的试管要洗涤,可用铁盐溶液来做洗涤剂,因为 Fe^{3+} 与 Ag 可发生可逆的氧化还原反应:$Fe^{3+} + Ag \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ag^+$

实验室中可选的铁盐溶液有 $FeCl_3$、$Fe_2(SO_4)_3$ 和 $Fe(NO_3)_3$(三种溶液中 $c(Fe^{3+})$ 相等)。甲同学认为三种溶液中 $FeCl_3$ 洗银效果最好,乙同学则认为 $Fe(NO_3)_3$ 效果最佳,两人都提出了各自认为合理的判断依据(结果如何,当然还要看谁提出的理由在实际过程中占主导地位)。

(1) 甲的判断依据是________________,

(2) 乙的判断依据是________________。

【解析】 (1)用 $FeCl_3$ 时可产生 AgCl 沉淀,大大降低溶液中的 $c(Ag^+)$浓度,使氧化反应的平衡向正向移动

(2) $Fe(NO_3)_3$ 是一个强酸弱碱盐,它的溶液一定呈强酸性,即溶液同时还有硝酸,HNO_3 是强氧化性酸,可参与对 Ag 的氧化,使氧化银的平衡向正方向移动

【训练题】

1. 在 2L 密闭容器中充有 2 mol SO_2 和一定量的 O_2 发生下列反应:$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$,当反应进行到 4 分时,测得此时 SO_2 为 0.4 mol,那么反应进行到 2 分时,密闭容器中 SO_2 物质的量是 ( )

   (A) 1.6 mol　(B) 1.2 mol　(C) 大于 1.6 mol　(D) 小于 1.2 mol

2. 在 $A + pB \rightleftharpoons qC$ 的反应中,经 t s 后,C 的浓度增加 m mol/L,若用 B 的浓度的变化来表示反应速率,则 v_B 为 ( )

   (A) $\frac{p \cdot q}{m \cdot t}$ mol/(L·s)　(B) $\frac{m \cdot t}{p \cdot q}$ mol/(L·s)

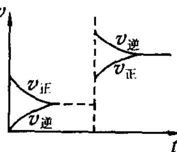
   (C) $\frac{m \cdot p}{t \cdot q}$ mol/(L·s)　(D) $\frac{t \cdot p}{m \cdot q}$ mol/(L·s)

3. 反应 $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ 在密闭容器中进行,下列能加快反应速率的条件是 ( )

   (A) 缩小体积、增大压强　(B) 体积不变,充入 N_2 使压强增大

   (C) 体积不变,充入氦气使压强增大　(D) 体积增大到原来的 2 倍

4. 下列化学反应及条件的改变使反应速率随时间变化的图像如图所示。



   (A) $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ + 热量

   (B) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ − 热量

(C) $CO + NO_2 \rightleftharpoons CO_2 + NO$ + 热量

(D) $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ - 热量

(a)升高温度　(b)缩小体积　(c)降低温度　(d)体积增大

用符号(A、B、C…,a、b…)回答:化学反应条件改变与图像变化相一致的是________

5．为进一步提高合成氨的生产效率,科研中最有开发价值的是　(　　)

(A) 研制低温下活性较大的催化剂

(B) 研制高温下活性较大的催化剂

(C) 寻求 N_2 的新来源

(D) 研制耐高温、高压的材料,用于建造氨合成塔

6．在密闭容器中发生反应 $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$,起始时 SO_2 和 O_2 分别为 20 mol 和 10 mol,达到平衡时,SO_2 的转化率为 80%。若从 SO_3 开始进行反应,在相同的条件下,欲使平衡时各成分的体积分数与前者相同,则起始时 SO_3 的物质的量及 SO_3 的转化率分别为　(　　)

(A) 10 mol 和 10%　　(B) 20 mol 和 20%

(C) 20 mol 和 40%　　(D) 30 mol 和 80%

7．在一个容积固定的密闭容器中,加入 m mol A、n mol B,发生反应 $mA(g) + nB(g) \rightleftharpoons pC(g)$,平衡时 C 的浓度为 w mol/L 。若容器体积和温度不变,起始时放入 a mol A,b mol B,c mol C,要使平衡后 C 的浓度仍为 w mol/L ,则 a、b、c 必须满足的关系是　(　　)

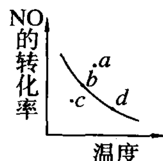
(A) $a:b:c = m:n:p$　　(B) $a:b = m:n, \frac{ap}{m} + c = p$

(C) $\frac{mc}{p} + a = m, \frac{nc}{p} + b = n$　　(D) $a = \frac{m}{3}, b = \frac{m}{3}, c = \frac{2p}{3}$

8．在一定体积的密闭容器中放入 3 L 气体 R 和 5 L 气体 Q,在一定条件下发生反应:$2R(g) + 5Q(g) = 4X(g) + nY(g)$,反应完全后,容器温度不变,混合气体的压强是原来的 87.5%,则化学方程式中的 n 值是　(　　)

(A) 2　　(B) 3　　(C) 4　　(D) 5

9．右图中的曲线是在其他条件一定时,$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 + Q\ (Q > 0)$ 反应中 NO 的转化率与温度的关系曲线。图中标有 a、b、c、d 四点,其中表示未达到平衡状态,且 $v_{正} > v_{逆}$ 的点是　(　　)



(A) a 点　　(B) b 点　　(C) c 点　　(D) d 点

10．在 2 L 密闭容器中进行下列反应 $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + D(g)$,在一定条件下,反应建立平衡。若条件不变,按下列各组加入起始物质,再次达到平衡后可能维持 $c(A) = c(C) = 0.2$ mol/L 的一组是　(　　)

(A) 1 mol A + 2 mol B + 1 mol C

(B) 0.6 mol C + 0.6 mol D + 0.2 mol B + 0.3 mol A

(C) 0.6 mol A + 0.2 mol D + 0.1 mol C

(D) 0.25 mol A + 0.5 mol B + 0.1 mol C

11. 在等温、等容条件下有下列气体反应：$2A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons C(g) + 3D(g)$。现分别从两条途径建立平衡：Ⅰ. A 和 B 的起始浓度均为 2 mol/L；Ⅱ. C 和 D 的起始浓度分别为 2 mol/L 和 6 mol/L。下列叙述正确的是　　(　　)

(A) Ⅰ和Ⅱ两途径最终达到平衡时，体系内混合气体的体积分数相同

(B) Ⅰ和Ⅱ两途径最终达到平衡时，体系内混合气体的体积分数不同

(C) 达到平衡时，Ⅰ途径的反应速率 v_A 等于Ⅱ途径的反应速率 v_A

(D) 达到平衡时，第Ⅰ条途径混合气体密度为第Ⅱ条途径混合气体密度的 1/2

12. 将 2 mol A 和 1 mol B 通入一密闭容器中，在某温度下达到平衡：$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + D(g)$。经测定，平衡时混合气体中气体 C 的体积分数为 24%，则 B 的转化率为　　(　　)

(A) 73%　　(B) 36%　　(C) 24%　　(D) 12%

13. 反应 $mA(g) + nB(g) \rightleftharpoons pC(g) + qD(g)$ 经 5 分钟后达到平衡，测得此时 A 的浓度减少了 a mol/L，而 C 的浓度增加了 $2a/3$ mol/L；又测得平均反应速率 $v_C = 2v_B$。达到平衡后，若保持温度不变，给体系加压，平衡不移动，那么该反应可表示为　　(　　)

(A) $2A(g) + 6B(g) \rightleftharpoons 3C(g) + 5D(g)$　　(B) $3A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + 2D(g)$

(C) $3A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + D(g)$　　(D) $A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + 2D(g)$

14. 相同容积的 4 个密闭容器中，进行同样的可逆反应：$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 3C(g) + 2D(g)$。起始时，甲、乙、丙、丁 4 个容器所装 A 和 B 的量分别为：

	甲	乙	丙	丁
A	2 mol	1 mol	2 mol	1 mol
B	1 mol	1 mol	2 mol	2 mol

在相同温度下建立平衡时，A 或 B 的转化率大小关系为　　(　　)

(A) A 的转化率为：甲 < 丙 < 乙 < 丁　　(B) A 的转化率为：甲 < 乙 < 丙 < 丁

(C) B 的转化率为：甲 > 丙 > 乙 > 丁　　(D) B 的转化率为：丁 > 乙 > 丙 > 甲

15. 在空气中燃烧硫会有蓝色火焰和少量白烟，在氧气中燃烧硫有明亮的蓝紫色火焰，也有少量白烟，后者产生白烟的量（质量分数）比前者会（提示：温度效应大于浓度效应）　　(　　)

(A) 更多　　(B) 更少　　(C) 一样　　(D) 无法判断

16. 一定温度下一定量的水中，石灰乳悬浊液存在下列平衡：$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$，当向混合液中加入少量的生石灰时，下列说法正确的是　　(　　)

(A) 溶液中 Ca^{2+} 数目减少　　(B) Ca^{2+} 浓度增大

(C) 溶液 pH 不变　　(D) 溶液中 pH 增大

17. 某温度下，反应 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) + 热$，在一带有活塞的密闭容器中达到平衡，下列说法不正确的是　　(　　)

(A) 恒温，压缩体积，平衡不移动，颜色加深

(B) 恒压，迅速充入 HI(g)，逆反应速率增大

(C) 恒容，升温，正反应速率减小

(D) 恒容，充入 H_2，I_2 的质量分数降低

18. 已建立化学平衡的可逆反应 $A + B \rightleftharpoons C$，改变条件，使化学平衡向正反应方向移动，下列叙述正确的是 ( )
(A) 生成物的质量分数一定增大　　(B) 生成物的产量增加
(C) 反应物的转化率都增大　　(D) 反应物的质量分数都降低

19. 在容积相同的两密闭容器 A 和 B 中，保持温度为 423K，同时向 A、B 中分别加入 a mol 及 b mol 碘化氢($a > b$)，待反应 $2HI = I_2(g) + H_2$ 达到平衡后，下列说法正确的是 ( )
(A) 从反应开始到平衡，所需时间 $t_A > t_B$
(B) 平衡时 I_2 的浓度 $c(I_2)_A = c(I_2)_B$
(C) 平衡时，I_2 蒸气在混合气体中的体积质量分数 $v(A) > v(B)$
(D) 在 A 与 B 容器中 HI 的平衡分解率相等

20. 在一定温度下将 a mol PCl_5 通入一个容积不变的反应器中，达到如下平衡：$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$，测得平衡混合气的压强为 p_1，此时，再向反应器中通入 a mol PCl_5，在不变的温度下再达到平衡，测得压强为 p_2，则 p_1 和 p_2 的关系是 ( )
(A) $2p_1 > p_2$　　(B) $2p_1 = p_2$　　(C) $2p_1 < p_2$　　(D) $p_2 > p_1$

21. 在相同条件下($T = 500K$)，相同体积的甲、乙两容器充入 1g SO_2、1g O_2，乙容器充入 2g SO_2、2g O_2，下列叙述错误的是 ( )
(A) 化学反应速率：乙 > 甲　　(B) SO_2 转化率：乙 > 甲
(C) 平衡后 O_2 的浓度：乙 > 甲　　(D) 平衡后 SO_2 体积分数：乙 > 甲

22. 在密闭容器中发生如下反应：$aX(g) + bY(g) \rightleftharpoons cZ(g) + dW(g)$。反应达平衡后，保持温度不变，将气体体积压缩到原来的 $\frac{1}{2}$，当再次达平衡时，W 的浓度为原平衡时的 1.8 倍。下列叙述中不正确的是 ( )
(A) 平衡向逆反应方向移动　　(B) $a + b > c + d$
(C) Z 的体积分数增加　　(D) X 的转化率下降

23. 在容积不变的密闭容器中，在一定条件下发生反应，$2A \rightleftharpoons B(g) + C(s)$，平衡后升高温度，容器内气体的密度增大。则下列叙述正确的是 ( )
(A) 若正反应是吸热反应，则 A 为非气态
(B) 若正反应是放热反应，则 A 为气态
(C) 在平衡体系中加入少量 C，该平衡向逆反应方向移动
(D) 改变压强对该平衡的移动无影响

24. 已知一定温度时，有反应：$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) + 197$ kJ，在相同温度下，向密闭容器中通入 2 mol SO_2 和 1 mol O_2，达到平衡时放出热量 Q_1；向另一体积相同的密闭容器中通入 1 mol SO_2 和 0.5 mol O_2，达到平衡时放出热量 Q_2，则下列关系式正确的是 ( )
(A) $Q_2 = Q_1/2$　　(B) $Q_2 < Q_1/2$　　(C) $Q_2 > Q_1/2$　　(D) $Q_1 = Q_2$

25. 已知可逆反应 $A + 2B \rightleftharpoons 3M + N + Q (Q > 0)$ 在一定条件下达到平衡时，A 在反应混

合物中的体积分数为 $a\%$。若要通过改变条件使 $a\%$ 改变为 $2a\%$，那么下列可改变的条件中应选择的是　(　　)

(A) 增大容器体积　　(B) 增大容器内压强

(C) 升高反应温度　　(D) 使用适当催化剂

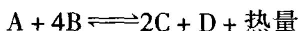
26. 反应速率 v 和反应物浓度的关系是用实验方法测定的。化学反应 $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ 的反应速率 v 可表示为 $v = k[c(H_2)]^m[c(Cl_2)]^n$，式中 k 为常数，m、n 值可用下表中数据确定。

$c(H_2)/mol\cdot L^{-1}$	$c(Cl_2)/mol\cdot L^{-1}$	$v/mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$
1.0	1.0	1.0k
2.0	1.0	2.0k
2.0	4.0	4.0k

由此可推得 m、n 值正确的是　(　　)

(A) $m=1, n=1$　(B) $m=\frac{1}{2}, n=\frac{1}{2}$　(C) $m=\frac{1}{2}, n=1$　(D) $m=1, n=\frac{1}{2}$

27. 在某条件下，容器中有如下平衡反应：



$A + 4B \rightleftharpoons 2C + D$ + 热量

此时，A、B、C 的物质的量均为 a mol，而 D 的物质的量为 d mol。

(1) 改变 a 的取值，再通过改变反应条件，可以使反应重新达到平衡，并限定达到新的平衡时，D 的物质的量只允许在 $\frac{d}{2}$ 到 $2d$ 之间变化，则 a 的取值范围应是________(用 a 和 d 的关系式表示)。

(2) 如果要使本反应重新建立的平衡中，D 的物质的量只允许在 d 和 $2d$ 之间取值，则应该采取的措施是________(从下面列出的选项中选择)。

(A) 升高反应温度　(B) 增大反应容器内之压强　(C) 增大反应容器容积

(D) 降低反应温度　(E) 减小反应容器内之压强　(F) 减小反应容器容积

28. A、B、C、D 为 4 种可溶于水的物质，在稀溶液中建立如下平衡：$A + 2B + H_2O \rightleftharpoons C + D$，当加水稀释时，平衡向________方向移动，理由是________________________。

29. 可逆反应 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$ 达到平衡时各物质的量浓度满足以下关系：$\frac{c(C)^c c(D)^d}{c(A)^a c(B)^b} = K$。$K$ 为一常数，称为化学平衡常数，K 值只与温度有关。现有一反应：$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ + 热量，在 850℃时，$K = 1$。

(1) 若温度升高至 950℃，达到平衡时 K ________ 1(填“大于”“小于”或“等于”)。

(2) 850℃时，固定容积的密闭容器中放入混合物，起始浓度 $c(CO) = 0.01$ mol/L，$c(H_2O)(g) = 0.03$ mol/L，$c(CO_2) = 0.02$ mol/L，$c(H_2) = 0.05$ mol/L，则反应开始时，$H_2O(g)$ 的消耗速率比生成速率________。(填“大”“小”或“不能确定”)

(3) 保持温度、容器和体积不变，若往容器中充入适量的 H_2，则重新达到平衡时，CO 的反应速率比充 H_2 之前__________(填“增大”“减小”或“不能确定”)，理由是________________________。

30. 在温度为 830K 时,下列可逆反应及其平衡具有某些特殊性:$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$。若起始浓度 $c(CO)$为 2 mol/L 、$c(H_2O)$为 3 mol/L ,反应达平衡时,CO 转化为 CO_2 的转化率为 60%;如果将 H_2O 的起始浓度加大到 6 mol/L ,则 CO 的转化率为 75%。

请注意上述有关数据,总结出其中的规律,并填写以下空白:

设 830K 时,起始浓度 $c(CO)$为 a mol/L, $c(H_2O)$为 b mol/L ,反应达到平衡时 $c(H_2)$为 c mol/L 。

(1) 当 b 不变,a 减小,重新达到平衡时,CO 的转化率________, H_2O 的转化率________(填“升高”“降低”或“不变”)。

(2) 当 $a=5$、$c=\frac{20}{9}$时,$b=$________。

(3) 当 $a=b$ 时,$\frac{c}{a}=$________。

(4) 用以表示 a、b、c 之间关系的代数式是______________。

31. 在一固定容积的密闭容器中,保持一定温度,在一定条件下进行以下反应:

$A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 3C(g)$

已知加入 1 mol A 和 3 mol B 且达到平衡后,生成了 a mol C。

(1) 达到平衡时 C 在反应混合气中的质量分数是________(用字母 a 表示)。

(2) 在相同实验条件下,若在同一容器中改为加入 2 mol A 和 6 mol B,达到平衡后,C 的物质的量为________ mol(用字母 a 表示)。此时 C 在反应混合气体中的体积分数________(填“增大”“减少”或“不变”)。

(3) 在相同实验条件下,若在同一容器中改为 2 mol A 和 8 mol B,若要求平衡后 C 在反应混合气体中体积分数不变,则还应加入 C ____________ mol。

(4) 在同一容器中加入 n mol A 和 $3n$ mol B,则平衡时 C 的物质的量为 m mol。若改变实验条件,可以使 C 的物质的量在 $m \sim 2m$ 间变化,那么,n 与 m 的关系是________(用含字母 n、m 的关系式表示)。

32. 在 10.0℃和 2×10^5 Pa 的条件下,反应 $aA(g) \rightleftharpoons dD(g) + eE(g)$建立平衡后,再逐步增大体系的压强(温度维持不变)。下表列出了不同压强下反应建立平衡时物质 D 的浓度:

压强/Pa	2×10^5	5×10^5	1×10^6
D 的浓度/$mol\cdot L^{-1}$	0.085	0.20	0.44

根据表中数据,回答下列问题:

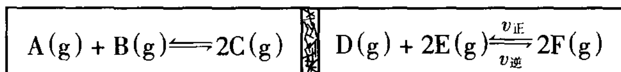
(1) 压强从 2×10^5 Pa 增加到 5×10^5Pa 时,平衡向________反应方向移动(填“正”“逆”),理由是________________。

(2) 压强从 5×10^5 Pa 加到 1×10^6 Pa 时,平衡向________反应方向移动(填“正”“逆”),理由是______________________________。

平衡之所以向该方向移动,这是由于________________________________。

33. 在一个容积固定的反应器中有一可左右滑动的密封隔板,两侧分别进行如下图所示

的可逆反应：



各物质的起始加入量如下：A、B 和 C 均为 4.0 mol，D 为 6.5 mol，F 为 2.0 mol，设 E 为 x mol，当 x 在一定范围内变化时，均可通过调节反应器的温度使两侧反应都达到平衡，且隔板恰好处于反应器的正中位置，请填写以下空白：

(1) $x = 4.5$，则右侧反应在起始时向________（填“正反应”或“逆反应”）方向进行。欲使起始反应维持向该方向进行，x 的最大取值应小于________。

(2) 若 x 分别为 4.5 和 5.0，则在这两种情况下，当反应达到平衡时 A 的物质的量________（填“相等”“不相等”或“不能确定”）。其理由是________________。

(3) $x = 3.0$ 时，右侧反应在起始时向________（填“正反应”或“逆反应”）方向进行。欲使起始反应维持向该方向进行，则 x 的最小取值应大于________。

(4) $x = 4.5$ 时，左右两侧反应体系达到平衡后，若向左侧反应体系中充入 a mol A，当左右两侧反应体系再达到平衡时，a 的取值范围是________。

(5) 当 x 变动时，D 的最大转化率应小于________。

(6) 当 x 变动时，则起始时 D 与 E 的物质的量之比其最大值应小于________；其最小值应________。

(7) 当 $x = 4.5$，且左、右两侧反应体系均达到平衡后，向右侧反应体系中充入 a mol Ar 气，a 的最大取值应小于________。

(8) 假定左侧反应为 A(g) + B(g)⇌2C(g) + Q($Q > 0$)，右侧反应的正反应为放热过程，若 x 分别为 4.5 和 5.0，则在这两种情况下，反应达到平衡时，A 的物质的量（分别记为 n_1 和 n_2）n_1 ________ n_2（填“>”“=”“<”或“不能确定”），其理由是________________。

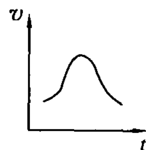
34. 称取三份锌粉，分盛三支试管中，按下列要求另加物质后，塞上导管塞子，定时测得生成氢气体积。试管甲加入 pH = 3 的盐酸 50 mL，乙加入 pH = 3 的醋酸 50 mL，丙加入 pH = 3 的醋酸 50 mL 及少量胆矾粉末。若反应结束，生成氢气一样多，且没有剩余的锌，请用 >、=、< 回答：

(1) 开始时反应速率的大小为________。

(2) 三试管中参加反应的锌的质量________。

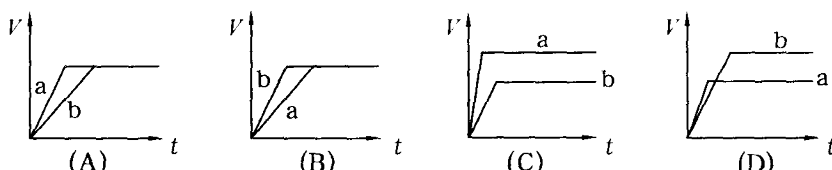
(3) 反应完成，所需时间________。

(4) 简要说明在反应过程中乙、丙速率不同的理由是________________。



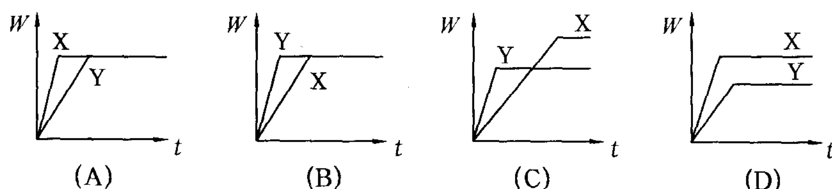
35. 酶是蛋白质，具有蛋白质的特性，酶能催化很多化学反应，右上图表示酶参加的反应中，温度与反应速率的关系，解释曲线变化原因：________________。

36. 等质量的两份锌粒 a、b，分别加入过量的稀硫酸，同时向 a 中加少量 $CuSO_4$ 溶液，下图表示产生氢气的体积 V(L)与时间 t(min)的关系，其中正确的是________。

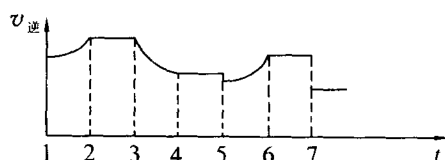


37. 已知：$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 5O_2\uparrow + MnSO_4 + 8H_2O$。当 H_2O_2 与酸化的 $KMnO_4$ 溶液混合时，开始时放出 O_2 的速率很低，一会儿后产生 O_2 的速率很高，经测定容器中温度变化不大，请解释此现象：________________。

38. 在锥形瓶 X 中放有颗粒状碳酸钙 10 g，在 Y 锥形瓶中放入 10 g 粉末状的碳酸钙，然后各向两个瓶中倒入 50mL 1 mol/L 的盐酸。下列各图（W 为锥形瓶中减少的质量，t 为时间）能正确表示该实验结果的是_______。



39. 右图为反应：$A(s) + D(g) \rightleftharpoons E(g) +$ 热的逆反应速率随时间的变化曲线图。试根据此曲线填充下表：



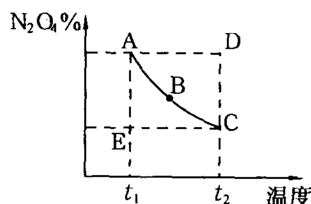
时间	过程	可能采取的人为措施	体系中发生的变化
3	–		/
–	3 – 4	/	
5	–		/
–	5 – 6	/	
7	–		/

40. 对于 $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 + Q$ 的体系，在压强一定时，平衡体系中 N_2O_4 的质量分数随温度的变化如图所示。（实线上的任何一点为对应温度下的平衡状态）

（1）A、B、C、D、E 各状态中，$v_{正} < v_{逆}$ 的是_______；

（2）维持 t_1 不变，E→A 所需时间为 x，维持 t_2 不变，D→C 所需时间为 y，则 x _______ y（<、>、=）；

（3）欲使 E 状态从水平方向到达 C 状态后，再沿平衡曲线到达 A 状态，从理论上来讲，可选用的条件是_______。



（A）从 t_1 无限缓慢升温至 t_2，再由 t_2 无限缓慢降温至 t_1

（B）从 t_1 突然升温至 t_2，再由 t_2 无限缓慢降温至 t_1

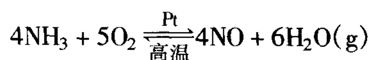
（C）从 t_1 突然升温至 t_2，再由 t_2 突然降温至 t_1

（D）从 t_1 无限缓慢升温至 t_2，再由 t_2 突然降温至 t_1

41．高锰酸钾酸性溶液跟草酸(HOOC—COOH)反应时,把两溶液混合后,一小段时间内看不出变化,但不久突然褪色。化学方程式为:$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2C_2O_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$。据此分析,高锰酸钾紫色突然褪去是因为某物质对上述反应起了________作用。该物质可能是________。

42．根据反应 $2H_2S(g) + SO_2(g) = 2H_2O + 3S$,进行以下实验操作:用 A、B 两支 100 mL 注射器,先同时分别吸入 60 mLH_2S 气体,然后同时吸入 30 mLSO_2 气体,并分别迅速密封针头的注射小孔,立即将 A 注射器的活塞推压到体积约为 40 mL。A、B 两注射器内发生不同的现象,主要是________,原因是________。

43．向一个容积为 5L 的密闭容器中充入 NH_3 和 O_2,它们的物质的量之比为 1:2,发生如下反应:



$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[\text{高温}]{Pt} 4NO + 6H_2O(g)$$

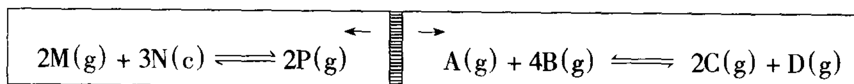
(1) 上述反应在一定条件下 2 min 后达到平衡,NH_3 为 2 mol,NH_3 的转化率为 20%。以 NO 的浓度变化表示该反应的平均反应速率为__________________,O_2 的平衡浓度为________。

(2) 达到平衡后,加入相当于原组成气体 1 倍的惰性气体。如果容器的体积不变,平衡________移动,如总压强保持不变,平衡向________移动。

44．一定条件下,可逆反应 $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ 达到平衡时,各物质的平衡浓度为:$c(A_2) = 0.5$ mol/L ;$c(B_2) = 0.1$ mol/L ;$c(C) = 1.6$ mol/L 。若用 a、b、c 分别表示 A_2、B_2、C 的初始浓度(mol/L),则:

(1) a、b 应满足的关系是________;(2) a 的取值范围是________。

45．在一个容积固定的反应器中,有一可左右滑动的密封隔板,两侧分别进行如图所示的可逆反应。各物质的起始加入量如下:M 为 2.5 mol,N 为 3 mol,P 为 0 mol,A、C、D 各为 0.5 mol,B 为 x mol。当 x 在一定范围内变化时,均可以通过调节反应器的温度,使两侧反应都达到平衡,并且隔板恰好处于反应器正中位置。



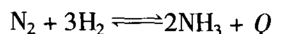
若达到平衡后,测得 M 的转化率为 75%,则:

(1) 达到平衡后,反应器左室气体总物质的量为________mol;

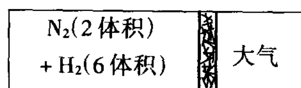
(2) 若欲使右室反应开始时 $v_{正} > v_{逆}$,x 的取值范围是________;

(3) 若欲使右室反应开始时 $v_{逆} > v_{正}$,x 的取值范围是________。

46．在一定温度下,把 2 体积 N_2 和 6 体积 H_2 通入一个带活塞的体积可变的容器中,活塞的一端与大气相通(如右图)。容器中发生以下反应:



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$$



若反应达到平衡后,测得混合气体为 7 体积。据此回答下列问题:

(1) 保持上述反应温度不变,设 a、b、c 分别代表初始加入的 N_2、H_2 和 NH_3 的体积,

如果反应达到平衡后混合气体中各物质的量仍与上述平衡时完全相同。那么:

①若 $a=1,c=2$,则 $b=$ ________。在此情况下,反应起始时将向________方向进行(填"正"或"逆")。

②若需规定起始时反应向逆方向进行,则 c 的范围是________________。

(2) 在上述装置中,若需控制平衡后混合气体为6.5体积,则可采取的措施是________________,原因是________________。

47. 把氢气和氮气以1:1物质的量比混合后分成4等份,分别同时充入A、B、C、D 4个装有催化剂的真空密闭容器中(容器的容积固定),在保持同温度的条件下,4个容器中的合成氨反应相继达到平衡状态。分析表中的实验数据后回答下列问题:

容器代号	A	B	C	D
平衡时混合物的平均相对分子质量			16	17
平衡时 N_2 的转化率	20%			
平衡时 H_2 的转化率		30%		

(1) 反应都达到平衡时,________容器中 NH_3 的物质的量所占比例最大。

(2) 反应达到平衡所需时间最长的容器代号是________。

(3) 4个容器的容积由小到大的排列顺序是________。

48. 已知 T℃、p kPa时,在容积为 V L的密闭容器内充有1 mol A和1 mol B。保持恒温恒压,使反应:$A(g)+B(g)\rightleftharpoons C(g)$ 达到平衡时,C的体积分数为40%。据此回答下列问题:

(1) 欲使温度和压强在上述条件下恒定不变,在密闭容器内充入2 mol A和2 mol B,则反应达到平衡时,容器的容积为________,C的体积分数为________。

(2) 若另选一容积固定不变的密闭容器,仍控制温度为 T℃,使1 mol A和2 mol B反应达到平衡状态时,C的体积分数仍为40%,则该密闭容器的容积为________。(需有计算过程)

第四节 电解质溶液

一、强电解质和弱电解质

强弱电解质的根本区别是弱电解质在水溶液里是部分电离,且存在着电离平衡,而强电解质在水溶液里是全部电离,不存在电离平衡。以盐酸和醋酸为例,强电解质和弱电解质可从以下几个方面来区别比较:

1. 通过同浓度、同体积溶液的导电性强弱来区别

等体积、浓度均为0.5 mol/L的盐酸和HAc溶液的导电性实验表明,盐酸的导电能力比HAc溶液的导电能力大得多。因为溶液导电能力的强弱是由溶液里自由移动离子浓度的大小决定的。

此实验说明了同浓度盐酸比HAc溶液电离产生的离子浓度大。这就表明了HAc在

水溶液里是部分电离的弱酸。

规律1:同物质的量浓度的酸溶液,酸越弱,其溶液的导电能力越小。

2. 通过同浓度溶液的 pH 大小来区别

在常温下用 pH 试纸测定 0.1 mol/L 的盐酸和 HAc 溶液,盐酸的 pH 为 1,HAc 溶液的 pH 约为 3。这就表明了盐酸是完全电离的强酸,HAc 是部分电离的弱酸。

规律2:同物质的量浓度的酸溶液,酸性越弱,溶液的 pH 越大。若两种酸溶液的 pH 相同,酸越弱,溶液的浓度越大。

3. 通过同浓度、同体积的溶液与同一种物质反应的速率快慢来区别

分别用 3.25 g 锌与体积都为 200 mL、浓度都为 1 mol/L 的盐酸和 HAc 溶液反应,观察到锌与盐酸反应剧烈,产生 H_2 的速率快,锌很快反应完;锌与 HAc 溶液反应慢,产生 H_2 的速率缓慢,锌在较长一段时间内才耗完。这就表明了盐酸是强酸,HAc 是弱酸。

规律3:等物质的量浓度的酸,酸越弱,其 H^+ 参加反应的速率越慢。

4. 通过同浓度的酸所对应的钠盐溶液的 pH 大小来区别

在常温下用 pH 试纸测定 0.1 mol/L 的 NaCl 和 NaAc 溶液的酸碱性。实验表明,NaCl 溶液 pH 等于 7,而 NaAc 溶液的 pH 大于 7。这就表明了盐酸是强酸,HAc 是弱酸。

规律4:等物质的量浓度下,各酸的钠盐溶液,其"对应的酸"越弱,溶液的 pH 越大。

5. 通过体积相同,pH 相同的酸溶液同倍数稀释后,溶液的 pH 变化大小来区别

将等体积、pH 都为 2 的盐酸和 HAc 溶液分别加蒸馏水稀释相同的倍数(如 100 倍),然后分别用 pH 试纸测定稀释后溶液的 pH,其结果是盐酸稀释后 pH 变化幅度大(pH = 4),HAc 溶液稀释后 pH 变化幅度小(pH≈3.3)。这表明 HAc 溶液在稀释过程中,除 H^+ 浓度减小外,还存在 $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$,电离平衡向右移动,电离出更多的 H^+ 之故,由此说明盐酸是完全电离的强酸,HAc 是部分电离的弱酸。

规律5:在 pH 相同时,同体积的酸,酸越弱,抗稀释能力越强,即稀释相同倍数下,pH 变化幅度越小。

6. 通过同体积、同 pH 的溶液分别与同种物质发生完全反应时消耗的物质的量的多少来区别

体积都为 10 mL,pH 都为 2 的盐酸和 HAc 溶液,分别同 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液进行中和滴定,结果 HAc 溶液消耗的 NaOH 溶液体积比盐酸大得多。这表明 HAc 溶液与 NaOH 溶液中和时,随 H^+ 浓度的减少,$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$,电离平衡向右移动,直至所有的 HAc 分子被耗尽。这说明 HAc 是部分电离的弱酸。

规律6:在 pH 相同条件下,同体积的酸,酸越弱,其中和能力越强。

7. 通过向酸溶液中加入与之对应的钠盐,引起溶液 pH 变化的大小来区别

在 100 mL 0.1 mol/L 的盐酸里加入少许 NaCl 固体,用 pH 试纸测定溶液 pH 的变化,结果无明显变化。这表明盐酸里不存在电离平衡。另在 100 mL 0.1 mol/L HAc 溶液里加入少许 NaAc 固体,用 pH 试纸测定溶液 pH 变化,结果是 pH 明显变大。这表明 HAc 溶液中存在电离平衡 $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$,由于同离子 Ac^- 浓度的增大,使电离平衡向逆向移动。

规律7:在等物质的量浓度的酸溶液中,分别加入相应的钠盐固体,引起 pH 变化越

大，其酸性越弱。

【例 1-39】 从 pH = 2 的某酸中取出 1 mL，加水稀释到 100 mL，溶液的 pH = x 的范围是______。

【解析】 本题涉及酸的电离、电离平衡及影响电离平衡的因素等多项内容。“pH = 2 的某酸”可以是强酸也可以是弱酸，不管是强酸还是弱酸，pH = 2，意味着 $c(H^+) = 10^{-2}$ mol/L，在稀释时，$c(H^+)$的变化情况强酸和弱酸是不同的：对于强酸，从 1mL 加水稀释到 100 mL（即 100 倍），H^+ 离子数目不变，$c(H^+)$就减小到原来的$\frac{1}{100}$，所以 $c(H^+) = 10^{-2} \times \frac{1}{100} = 10^{-4}$ mol/L，则 pH = 4；对于弱酸，pH = 2 的弱酸 1 mL，加水稀释时，弱酸的电离平衡被破坏，即酸继续发生电离，使电离平衡向右移动，H^+ 离子数目增多，$c(H^+) > 10^{-4}$ mol/L，则 pH < 4。

综上所述，在未知酸是强酸还是弱酸的情况下，稀释 100 倍，溶液的 pH 为 x 的变化范围是 $2 < x \leqslant 4$。

【例 1-40】 用相同物质的量浓度的盐酸去中和等体积的 pH 分别为 10 和 9 的氨水，设所需盐酸的体积为 $V_甲$ 和 $V_乙$，则它们之间的关系是 （　　）

(A) $V_甲 > 10V_乙$　　(B) $V_乙 > 10V_甲$　　(C) $V_甲 = 10V_乙$　　(D) $V_乙 = 10V_甲$

【解析】 pH = 10 的氨水稀释 10 倍得到的溶液 pH 显然大于 9，由此可推知 pH 为 10 的氨水与 pH 为 9 的氨水，其氨水物质的量浓度之比大于 10 倍，故中和所耗盐酸的体积 $V_甲 > 10V_乙$，即 A 为正确答案。

二、水的电离度和水的离子积

解答有关水的电离度和水的离子积的综合题时，关键要明确两点：

1. 在任何条件下，水电离产生的 $c(H^+)$和 $c(OH^-)$浓度一定相等

想一想：某温度下，若纯水中的 $c(H^+) = 2.0 \times 10^{-7}$ mol/L，问此时 $c(OH^-)$浓度为多少？显然水电离产生的 $c(OH^-)$浓度也等于 2.0×10^{-7} mol/L。

2. 温度一定时，在任何水溶液中，水的离子积是一个常数

这里所指的水的离子积是指水溶液中 $c(H^+)$和 $c(OH^-)$的乘积，并不是指该溶液中水电离出的 $c(H^+)$和 $c(OH^-)$乘积。

【例 1-41】 在 25℃时，某溶液中，由水电离出的 $c(H^+) = 1 \times 10^{-12}$ mol/L，则该溶液的 pH 可能是 （　　）

(A) 12　　(B) 7　　(C) 6　　(D) 2

【解析】 在溶液中，由水电离：$c(H^+)_水 = c(OH^-)_水 = 1 \times 10^{-12}$ mol/L。当溶液中 $c(H^+)_{溶液} = c(H^+)_水 = 1 \times 10^{-12}$ mol/L 时，pH = 12；当溶液中 $c(OH^-)_{溶液} = c(OH^-)_水 = 1 \times 10^{-12}$ mol/L 时，$c(H^+)_{溶液} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-12}} = 1 \times 10^{-2}$(mol/L)，pH = 2。答案为 A、D。

【例 1-42】 在 100℃下，将 pH = 3 的硫酸溶液和 pH = 10 的 NaOH 溶液相混合，若要使混合后溶液的 pH = 7，问硫酸溶液和氢氧化钠溶液的体积比约为多少？

【解析】 本题有两个“陷阱”。第一，在 100℃下，pH 为 10 的 NaOH 溶液 $c(OH^-)$为

10^{-2} mol/L,而不是 10^{-4} mol/L;第二,混合后溶液的 pH 为 7,并不是中性溶液,而是碱性溶液,$c(OH^-)=1\times10^{-5}$ mol/L。明确了这两点,解答就不难了。

令硫酸溶液体积为 x,氢氧化钠溶液体积为 y,从题意可得:

$$c(OH^-)=\frac{1\times10^{-2}\times y\ \text{mol}-1\times10^{-3}\times x\ \text{mol}}{(x+y)\text{L}}=1\times10^{-5}\text{mol/L}$$

得:　$x:y=999:101$　即硫酸溶液和氢氧化钠溶液的体积比约为 999:101。

【例 1-43】 向 50 mL 0.018 mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液中,加入 50 mL 0.02 mol/L 的盐酸,生成了沉淀。如果溶液中 $c(Ag^+)$、$c(Cl^-)$的乘积是一个常数:$c(Ag^+)\cdot c(Cl^-)=1.0\times10^{-10}$。求:(1) 沉淀生成后溶液中 $c(Ag^+)$是多少?(2) 沉淀生成后,溶液的 pH 是多少?

【解析】 由题可知:在 AgCl 的饱和溶液中,$c(Ag^+)\cdot c(Cl^-)=1.0\times10^{-10}$ mol/L 为一常数。

因为:　$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$

9.00×10^{-4} mol　1.00×10^{-3} mol

所以:过量 $c(Cl^-)=\dfrac{1.00\times10^{-3}\text{mol}-9.00\times10^{-4}\text{mol}}{0.100\ \text{L}}=1.0\times10^{-3}(\text{mol/L})$

又因为 $c(Ag^+)\cdot c(Cl^-)=1.0\times10^{-10}\text{mol}^2/\text{L}^2$

所以:$c(Ag^+)=\dfrac{1.0\times10^{-10}}{1.0\times10^{-3}}=1.0\times10^{-7}(\text{mol/L})$

(2) 因为 $c(H^+)=0.01$ mol/L　所以 pH = 2

【例 1-44】 与 $c(H^+)\cdot c(OH^-)=K_w$ 类似,FeS 饱和溶液中 $c(Fe^{2+})c(S^{2-})=Ksp$,常温下 $Ksp=6.25\times10^{-18}$。

(1) 常温下饱和 FeS 溶液的物质的量浓度为______mol/L;

(2) 又知:溶液中 $c(H^+)$与 $c(S^{2-})$之间存在以下限量关系:$c(H^+)^2c(S^{2-})=K_a=1.0\times10^{-22}$,为了使溶液里 $c(Fe^{2+})$达到 1 mol/L,现将适量 FeS 投入其饱和溶液中,应调节溶液中的 $c(H^+)$为______mol/L。

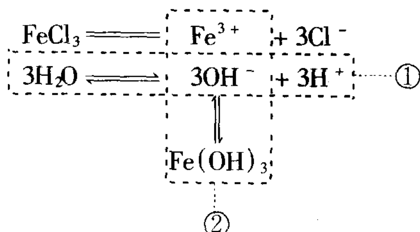
【解析】 (1) $c(FeS)=c(Fe^{2+})=c(S^{2-})=\sqrt{6.25\times10^{-10}}=2.5\times10^{-9}$ mol/L。

(2) 同一溶液中,有关离子必须同时满足 Ksp 和 K_a,故有:$c(H^+)^2=\dfrac{K_a}{c(S^{2-})}=\dfrac{K_ac(Fe^{2+})}{Ksp}$

即得:$c(H^+)=(1.0\times10^{-22}\times\dfrac{1}{6.25\times10^{-18}})^{\frac{1}{2}}=10^{-2.4}$ mol/L。

三、盐类水解

1. 盐类水解的实质以及影响因素



盐类水解的实质是盐类电离出的阳离子或阴离子与水所电离出来的 OH^- 或 H^+ 生成弱电解质的反应。例如,三氯化铁溶液的水解实质如右图。

在易水解的盐溶液中,无论加入酸或碱溶液,必然增大溶液中的 H^+ 或 OH^- 浓度,从而使水的电

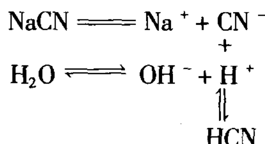
离程度减小。所以,加酸或加碱都能抑制盐溶液中弱酸根或弱碱根离子的水解程度。

【例 1-45】 在 25℃时,pH 都等于 11 的 NaOH 溶液和 NaCN 溶液中,水的电离度大小的比较正确的是 (　　)

(A) 相等　　(B) 前者比后者大 11 倍

(C) 后者是前者的 10^{11}倍　　(D) 后者是前者的 10^8 倍

【解析】 许多同学误认为两溶液碱性相等,即两溶液的 $c(H^+)$和 $c(OH^-)$都相同,故水的电离度相等。但实际上,在 NaCN 水溶液中存在:



可以清楚地看到,由于 CN^-跟水电离出的 H^+结合生成难电离的 HCN,消耗了溶液中的 H^+,从而破坏了水的电离平衡。随着溶液中 $c(H^+)$的减少,水的电离平衡向右移动,于是 $c(OH^-)$增大,直至建立新的平衡,结果使溶液里 $c(OH^-) > c(H^+)$,溶液显碱性。

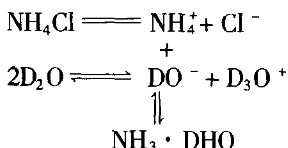
从上述分析可知,pH = 11 的 NaCN 溶液中,$c(OH^-) = 10^{-3}$ mol/L,它是水电离的结果。而 pH = 11 的 NaOH 溶液中的 $c(OH^-) = 10^{-3}$ mol/L,它是 NaOH 本身电离产生的。根据水的离子积推知水电离出的 $c(H^+) = c(OH^-) = 1 \times 10^{-11}$ mol/L。故 NaCN 溶液中,水的电离度是 NaOH 溶液中水的电离度的 10^8 倍。即答案为 D。

【例 1-46】 NH_4Cl 溶于重水中,平衡后,产生的一水合氨和水合氢离子的化学式均正确的是 (　　)

(A) $NH_2D \cdot H_2O$ 和 D_3O^+　　(B) $NH_3 \cdot D_2O$ 和 HD_2O^+

(C) $NH_3 \cdot DHO$ 和 D_3O^+　　(D) $NH_2D \cdot DHO$ 和 DH_2O^+

【解析】 解此题的关键是抓住盐类水解的实质,只要写出 NH_4^+ 与 D_2O 水解反应的化学方程式:



即可得到答案为 C。

2. 盐类水解的规律

根据水解实质,可得出如下规律:谁弱谁水解,谁强显谁性,双弱双水解,双强不水解。

【例 1-47】 有 4 种物质的量浓度都为 a mol/L 的由一价阳离子(A^+、B^+)和一价阴离子(X^-、Y^-)组成的盐溶液,它们是 AX、BX、AY 和 BY。据测定 AX 和 BY 的 pH 都是 7,AY 溶液的 pH 大于 7,BX 溶液的 pH 小于 7,可能不水解的一种盐是______。

【解析】 因 AY 溶液的 pH 大于 7,所以 Y^-必是弱酸根离子;又知 BX 溶液的 pH 小于 7,推得 B^+对应的碱必定是弱碱。所以 BY 是“双弱”盐,水解程度更大,只有 AX 盐可能不水解。

3. 盐类水解的应用

通常在下述情况下需要考虑盐类的水解：

（1）判断盐溶液的酸碱性以及相应酸和碱的强弱，要考虑水解。已知生成盐的酸和碱的强弱，我们就可以判断出它的水溶液呈现的酸碱性。例如 NH_4F 盐溶液，由于 HF 的酸性强于 $NH_3 \cdot H_2O$ 的碱性，所以它的水溶液显酸性。

通过盐溶液 pH 的相对大小来判断相应的酸的相对强弱。例如，物质的量浓度相同的三种钠盐：NaX、NaY、NaZ，pH 依次为 8、9、10。根据"越弱越水解"可以判断出酸性的强弱为：$HX > HY > HZ$。

（2）判断离子共存，溶液中离子种类时，要考虑水解。想一想：Na_3PO_4 溶液和氯水中哪种溶液所含的离子种类多。答案是 Na_3PO_4 溶液中所含离子种类多。

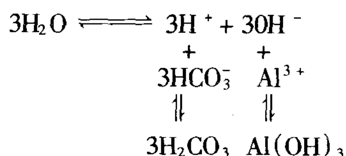
（3）试剂的贮存、配制溶液、盐的制取、化肥的合理施用等均要考虑盐的水解。由于 Na_2CO_3、Na_2SiO_3 等强碱弱酸盐水解，溶液显碱性。玻璃的成分之一是 SiO_2，可与 OH^- 反应：$SiO_2 + 2OH^- = SiO_3^{2-} + H_2O$，生成 Na_2SiO_3，使玻璃塞与瓶口粘住而打不开，所以水解呈碱性的盐溶液贮存时不能用玻璃塞。又知，NH_4F 溶液不应贮存在玻璃瓶中，应贮存在塑料瓶里。因为 NH_4F 易发生水解，使玻璃受腐蚀：$NH_4^+ + F^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + HF$，$4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O$。

配制一些溶液时，要考虑水解。例如，配制 $FeCl_3$、$CuSO_4$ 溶液时，常常会出现浑浊现象，这是由于 Fe^{3+}、Cu^{2+} 发生水解的结果。为防止出现浑浊，应将这些盐的晶体溶于少量相应的酸中（即 $FeCl_3$ 应溶于少量盐酸，$CuSO_4$ 应溶于少量硫酸中），然后用蒸馏水稀释，这样才能得到澄清、透明的溶液。加热蒸发 $FeCl_3$、$AlCl_3$、$Fe(NO_3)_3$、$Al(NO_3)_3$ 等挥发性酸弱碱盐溶液，都不能得到相应的无水盐。同理，要想得到固体 Al_2S_3，也不能用 Na_2S 跟 $AlCl_3$ 在溶液中反应制取，而必须用铝粉与硫粉混合加热制取，而且制得后不能遇到水。

肥料的混合使用，有时因水解会造成肥效降低。例如，草木灰（主要成分 K_2CO_3）溶于水，溶液显碱性。铵态氮肥如 NH_4NO_3、NH_4Cl、$(NH_4)_2SO_4$ 等溶于水，电离出的 NH_4^+ 与 OH^- 离子结合：$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$，造成氮肥的损失。又如草木灰不能跟过磷酸钙混合使用，因为会生成难溶于水的 $Ca_3(PO_4)_2$ 沉淀，不能被农作物吸收，造成磷肥的损失。

（4）盐能做净水剂、泡沫灭火剂等，都是因为盐的水解。$FeCl_3$、$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 都能作净水剂，是因为 Fe^{3+}、Al^{3+} 水解生成胶体：$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3$（胶体）$+ 3H^+$，$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3$（胶体）$+ 3H^+$。胶体是疏松多孔性物质，表面积很大，吸附性强，能吸附水中悬浮物和杂质，使水澄清，起到净化作用。

泡沫灭火剂中使用的原料是小苏打（$NaHCO_3$）和明矾[$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]，也要考虑水解问题。两溶液混合发生如下水解：



"双弱双水解"，最终促使水彻底电离，生成 CO_2 和 $Al(OH)_3$。生成的 CO_2 从灭火器内喷出，夹带着 $Al(OH)_3$、H_2O 等形成泡沫，起到灭火作用。

此外，利用热碱液 Na_2CO_3 去油污也是因为水解：$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$，加热能促进水解，使水解平衡右移，产生较多的 OH^-，所以热碱液去污油的效果好。

(5) 某些金属，投入到强酸弱碱盐溶液中产生气泡，也是因为水解。将镁条投入 NH_4Cl 溶液中会有气泡逸出，这是由于 NH_4Cl 发生水解，溶液中有较多的 H^+，则 $Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2\uparrow$。将镁条投入 $FeCl_3$ 溶液中也会有气泡产生，如果镁条足量，放置时间长，还会有红褐色沉淀甚至有灰黑色沉淀。主要反应有：$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+$，$Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2\uparrow$，$Mg + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + Mg^{2+}$，$Fe^{2+} + Mg = Fe$(灰黑)$ + Mg^{2+}$。

四、粒子浓度大小比较

1．解题原理

解题原理可概括为"两理论、两平衡"，即水解理论、电离理论以及电荷平衡和物料平衡基本原理。

(1) 水解理论

①弱离子由于水解而损耗。例如，$KAl(SO_4)_2$ 溶液中，因 Al^{3+} 水解损耗，所以，$c(K^+) > c(Al^{3+})$。

②弱离子的水解损失是微量的(除双水解外)。因此水解生成的弱电解质及水解产生的 H^+(或 OH^-)是微量的。但由于水的电离，所以水解后酸性溶液中 $c(H^+)$或碱性溶液中的 $c(OH^-)$总是大于水解产生的弱电解质溶液浓度。例如，在$(NH_4)_2SO_4$ 溶液中：$c(NH_4^+) > c(SO_4^{2-}) > c(H^+) > c(NH_3 \cdot H_2O)$。

③多元弱酸根离子的水解是分步的，主要是第一级水解。例如 Na_2CO_3 溶液中：$c(CO_3^{2-}) > c(HCO_3^-) > c(H_2CO_3)$。

(2) 电离理论

①弱电解质的电离是微弱的，电离消耗及电离产生的粒子都是微小的。同时还应考虑水的电离。例如在 $NH_3 \cdot H_2O$ 中：$c(NH_3 \cdot H_2O) > c(OH) > c(H^+)$。

②多元弱酸的电离是分步的，主要是第一级电离。例如在 H_2S 溶液中：$c(H_2S) > c(HS^-) > c(S^{2-})$

(3) 电荷平衡

所谓电荷平衡是指电解质溶液呈电中性，溶液中阴、阳离子所带电荷总数值相等。因此，根据电荷平衡原理可以推出：

$\Sigma m \times cm = \Sigma n \times cn$

式中，cm 表示 $+m$ 价阳离子的浓度，cn 表示 $-n$ 价阴离子的浓度。例如，在 Na_2CO_3 溶液中，阳离子有 Na^+、H^+，阴离子有 CO_3^{2-}、HCO_3^- 和 OH^-，由以上电荷平衡关系式可得：$c(Na^+) + c(H^+) = 2c(CO_3^{2-}) + c(HCO_3^-) + c(OH^-)$。

(4) 物料平衡

所谓物料平衡是指某一粒子的原始浓度等于它在溶液中的各种存在形式所耗用该原始粒子的浓度之和。即：$c_{原始} = \Sigma c_i$。式中，$c_{原始}$表示某粒子的原始浓度，c_i 表示该粒子以某种形式存在时耗用原始粒子的浓度。

例如在 Na_2S 溶液中，$c(Na^+)=2c(S^{2-})_{原始}$。而 S^{2-} 因部分水解在溶液中有 S^{2-}、HS^-、H_2S 三种存在形式。因此有：

$c(Na^+)=2c(S^{2-})+2c(H_2S)+2c(HS^-)$

另外，Na_2S 水解时消耗了水电离的 H^+，而 OH^- 未损耗，所以又有：

$c(OH^-)=c(H^+)_{原始}=c(H^+)+c(HS^-)+2c(H_2S)$

(5) 对几种常见混合液的处理

①当 CH_3COONa 和 CH_3COOH 溶液混合时，在两者浓度相差不大情况下，溶液呈酸性，即考虑 CH_3COOH 的电离，不考虑 CH_3COO^- 的水解。

②当 NH_4Cl 与 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液混合时，在两者浓度相差不大情况下，溶液呈碱性，即考虑 $NH_3 \cdot H_2O$ 的电离，不考虑 NH_4^+ 的水解。

③当 $NaHCO_3$ 与 Na_2CO_3 溶液混合时，在两者浓度相差不大情况下，溶液呈碱性，即考虑 CO_3^{2-} 水解，不考虑 HCO_3^- 的电离。

2. 解题思路

粒子浓度大小的比较常以选择题和填空题的形式出现在各类试题中，常见为一种电解质溶液中或两种电解质混合后的溶液中，各种粒子浓度的关系正误判断。

根据上述四个基本原理，一种关系处理，解题时应作如下几方面的考虑：

(1) 若为粒子浓度大小关系的比较，考虑用水解理论或电离理论。

(2) 若为所有阳离子的浓度与所有阴离子的浓度之间的等式关系，用电荷平衡原理。

(3) 若为含有分子在内的粒子间浓度的等式关系，用物料平衡原理。

(4) 若两种或多种溶液混合后仍为复杂的混合溶液，可结合题中所给物质的量的数据列式比较。

【例 1-48】 0.2 mol/L CH_3COOK 与 0.1 mol/L 盐酸等体积混合后，则下列溶液中粒子的物质的量浓度关系正确的是　(　　)

(A) $c(CH_3COO^-)=c(Cl^-)=c(H^+)>c(CH_3COOH)$

(B) $c(CH_3COO^-)=c(Cl^-)>c(CH_3COOH)>c(H^+)$

(C) $c(CH_3COO^-)>c(Cl^-)>c(H^+)>c(CH_3COOH)$

(D) $c(CH_3COO^-)>c(Cl^-)>c(CH_3COOH)>c(H^+)$

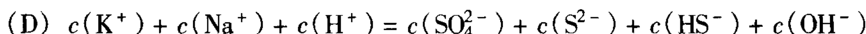
【解析】 两溶液混合后发生反应：$CH_3COOK+HCl \longrightarrow KCl+CH_3COOH$。已知 CH_3COOK 过量，反应后溶液中 CH_3COOK、CH_3COOH、KCl 物质的量相等。由于 CH_3COOH 的电离和 CH_3COO^- 的水解程度均很小，考虑 CH_3COOH 的电离，不考虑 CH_3COO^- 水解。推得：$c(H^+)>c(OH^-)$，$c(Cl^-)=0.05$ mol/L，$c(CH_3COO^-)>0.05$ mol/L，$CH_3COOH<0.05$ mol/L。故得关系式：$c(CH_3COO^-)>c(Cl^-)>c(CH_3COOH)>cH^+)$。答案选 D。

【例 1-49】 0.1 mol/L $KHSO_4$ 和 0.1 mol/L Na_2S 溶液等体积混合后，溶液能使 pH 试纸变蓝，则离子浓度关系正确的是　(　　)

(A) $c(SO_4^{2-})>c(HS^-)>c(OH^-)>c(H^+)$

(B) $c(Na^+)>c(K^+)>c(H^+)>c(OH^-)$

(C) $c(Na^+)=c(S^{2-})+c(H_2S)+c(HS^-)+c(SO_4^{2-})$



(D) $c(K^+) + c(Na^+) + c(H^+) = c(SO_4^{2-}) + c(S^{2-}) + c(HS^-) + c(OH^-)$

【解析】 $KHSO_4$ 与 Na_2S 等物质的量混合后恰好完全反应，所以离子方程式可列为：$HSO_4^- + S^{2-} \xlongequal{} SO_4^{2-} + HS^-$，即生成了 K_2SO_4、Na_2SO_4、NaHS 的混合液。又由于溶液能使 pH 试纸变蓝，$c(OH^-) > c(H^+)$，即 HS^- 的水解程度大于电离程度。根据水解理论判断，选项 B 错误，A 正确。又因为同一体系中各粒子物质的量之比等于浓度比，设 $c(Na^+)$ 为 $2x$，则有：

$c(Na^+) = 2x\,mol/L \quad c(S^{2-})_{原始} = x = c(HS^-) + c(H_2S) + c(S^{2-})$

$c(SO_4^{2-}) = x$

所以有：$c(Na^+) = c(HS^-) + c(H_2S) + c(S^{2-}) + c(SO_4^{2-})$

选项 C 正确。

最后根据电荷平衡原理：$(c(K^+) + c(Na^+) + c(H^+) \xlongequal{} 2c(SO_4^{2-}) + 2c(S^{2-}) + c(HS^-) + c(OH^-))$ 判断，选项 D 错误。答案为 A、C。

五、离子方程式

1．三大守恒规律

离子方程式要遵守三大守恒规律：①方程式两边元素的种类应守恒；②方程式两边的原子个数应守恒；③方程式两边各离子所带的电荷数的代数和应守恒。

2．书写离子方程式要符合反应事实

(1) 化学式、离子符号、沉淀、气体符号、等号、可逆符号的书写要符合反应事实。一般易溶于水的强电解质在水溶液中应写成离子符号，不溶于水的电解质、可溶于水的弱电解质及所有的氧化物、非电解质、单质均应写成化学式。如：$CaCO_3$、CH_3COOH、SO_2、CH_3CH_2OH、Na_2O 均应在离子方程式中写成化学式。微溶物质，如 $Ca(OH)_2$、$CaSO_4$、$PbCl_2$、Ag_2SO_4、$MgCO_3$ 等，若是浊液参加反应或在浓溶液中生成，这时微溶物质用化学式表示；若是澄清的溶液参加反应或在稀溶液中生成，则微溶物质用离子符号表示。易溶性气体物质，如 NH_3、SO_2 等，若参加反应的物质均是稀溶液，并且未加热处理，则一般写成水合物形式：$NH_4^+ + OH^- \xlongequal{} NH_3·H_2O$，$SO_3^{2-} + 2H^+ \xlongequal{} H_2SO_3$；若参加反应的物质是浓溶液或固体，则一般写成气体分子形式：$NH_4^+ + OH^- \xlongequal{} NH_3\uparrow + H_2O$，$SO_3^{2-} + 2H^+ \xlongequal{} SO_2\uparrow + H_2O$。

(2) 反应产物和机理要符合事实

①反应能否进行或反应产物是否正确要符合事实。例如，$Cu + 2H^+ \xlongequal{} Cu^{2+} + H_2\uparrow$（此反应是不能进行的），$2Fe + 6H^+ \xlongequal{} 2Fe^{3+} + 3H_2\uparrow$（此反应产物应是 Fe^{2+} 和 H_2），$Mg^{2+} + 2HCO_3^- + 2OH^- \xlongequal{} MgCO_3\downarrow + CO_3^{2-} + 2H_2O$（此反应产物应为 $Mg(OH)_2$、CO_3^{2-} 和 H_2O）。

②反应机理、反应条件要符合事实。例如，$CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2OH^-$（水解是分步进行的），$Cl_2 + H_2O \xlongequal{} H^+ + Cl^- + HClO$（氯气与水反应是可逆的）。

(3) 化学反应要符合进程。由于许多反应是分步进行的，书写离子方程式应根据反应物的量的关系来确定反应进行的程度。例如：$Ca(OH)_2$ 与 H_3PO_4，$FeBr_2$ 与 Cl_2、Na_2CO_3 与 HCl，$AlCl_3$ 与 NaOH，$NaHSO_4$ 与 $Ba(OH)_2$，$KAl(SO_4)_2$ 与 $Ba(OH)_2$，$Ca(HCO_3)_2$ 与 NaOH，

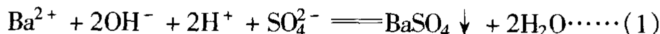
$NaAlO_2$ 与 H_2SO_4 等，这些反应的进行程度，均与反应物的量的多少有关，须视具体情况而定。

【例 1－50】 (1) 向 $NaHSO_4$ 溶液中，逐滴加入 $Ba(OH)_2$ 溶液至中性。请写出发生反应的离子方程式。

(2) 在以上中性溶液中，继续滴加 $Ba(OH)_2$ 溶液。请写出此步反应的离子方程式。

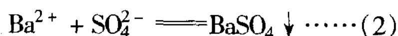
【解析】 由于 $NaHSO_4$ 与 $Ba(OH)_2$ 溶液混合时，同时有两组离子分别反应，且 H^+ 跟 OH^- 和 Ba^{2+} 跟 SO_4^{2-} 都是 1:1 反应。原反应物 $NaHSO_4$ 中 H^+ 和 SO_4^{2-} 离子数比是 1:1，$Ba(OH)_2$ 中 Ba^{2+} 和 OH^- 数比为 1:2。所以向 $NaHSO_4$ 溶液中逐滴加入 $Ba(OH)_2$ 溶液时，反应过程可分为两个阶段：

第一阶段：滴入的 $Ba(OH)_2$ 中的 Ba^{2+}、OH^- 全部反应掉，$NaHSO_4$ 中的 H^+、SO_4^{2-} 按2:1个数比消耗。故离子方程式可表示为：



$Ba^{2+} + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow + 2H_2O$ ……(1)

第二阶段：当 $NaHSO_4$ 溶液中的 H^+ 全部反应完后，再滴入 $Ba(OH)_2$ 溶液时，只有 Ba^{2+} 反应，溶液从中性变成碱性，离子方程式为：



$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$ ……(2)

【例 1－51】 向含有 1 mol 明矾 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 的溶液中逐滴加入 $Ba(OH)_2$ 溶液。下列叙述正确的是 (　　)

(A) 在某一时刻，溶液中的 Al^{3+}、Ba^{2+} 可全部进入沉淀

(B) 当产生沉淀的质量为最大值时，产生沉淀的物质的量亦为最大值

(C) 随着 $Ba(OH)_2$ 溶液的加入，沉淀量以恒定的速率增加直至达到最大值

(D) 当加入的 $Ba(OH)_2$ 为 2 mol 时，沉淀质量达到最大值

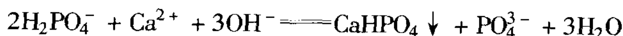
【解析】 1 mol $KAl(SO_4)_2$ 中逐滴加入 $Ba(OH)_2$，反应过程可分为两个阶段。

第一阶段：从一开始滴入 $Ba(OH)_2$ 到滴入 1.5 mol $Ba(OH)_2$，明矾溶液中 Al^{3+}、SO_4^{2-} 按2:3个数比同步生成 $Al(OH)_3$、$BaSO_4$，加入的 $Ba(OH)_2$ 中的 Ba^{2+}、OH^- 也都转化成沉淀。到滴入 1.5 mol $Ba(OH)_2$ 时，生成 1 mol $Al(OH)_3$、1.5 mol $BaSO_4$。溶液中还有 0.5 mol SO_4^{2-} 未反应。

第二阶段：滴入 $Ba(OH)_2$ 的物质的量在 1.5 mol 与 2 mol 之间时，Ba^{2+} 继续跟 SO_4^{2-} 反应，OH^- 跟第一阶段中生成的 $Al(OH)_3$ 反应生成 AlO_2^-。到滴入 2 mol $Ba(OH)_2$ 时，共生成 2 mol $BaSO_4$，$Al(OH)_3$ 全部转化为 AlO_2^-。答案为 A、D。

【例 1－52】 将 0.3 mol/L NaOH 溶液和 0.1 mol/L $Ca(H_2PO_4)_2$ 溶液等体积混合，充分搅拌后静置，反应充分进行。写出此反应的离子方程式。

【解析】 NaOH 与 $Ca(H_2PO_4)_2$ 的物质的量比为 3:1，原有的两个 $H_2PO_4^-$ 离子变成一个 HPO_4^{2-} 和一个 PO_4^{3-}，部分学生很容易将此离子反应写成：



$2H_2PO_4^- + Ca^{2+} + 3OH^- = CaHPO_4\downarrow + PO_4^{3-} + 3H_2O$

应该看到 $CaHPO_4$ 不如 $Ca_3(PO_4)_2$ 难溶，产物首先是 $Ca_3(PO_4)_2$，故反应的离子方程式为：$6H_2PO_4^- + 3Ca^{2+} + 9OH^- = 9H_2O + Ca_3(PO_4)_2\downarrow + PO_4^{3-} + 3H_3PO_4^{2-}$

六、离子共存

1．离子共存时应考虑的几类反应

（1）氧化还原反应。具有较强氧化性的离子和具有较强还原性的离子不能大量共存。例如：

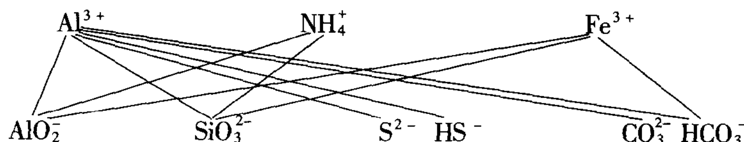
①NO_3^-(H^+)与Fe^{2+}、S^{2-}、HS^-、I^-、SO_3^{2-}、HSO_3^-；

②Fe^{3+}与I^-、S^{2-}、HS^-；

③MnO_4^-(H^+)与Fe^{2+}、S^{2-}、HS^-、SO_3^{2-}、HSO_3^-、I^-、Br^-、Cl^-；

④H^+与$S_2O_3^{2-}$；S^{2-}和SO_3^{2-}与H^+。

（2）双水解反应。当水溶液中同时含有某些弱酸根离子和弱碱阳离子时，两离子往往会发生双水解反应。通常能发生双水解反应的阴阳离子有：Al^{3+}、NH_4^+、Fe^{3+}、AlO_2^-、SiO_3^{2-}、S^{2-}、HS^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-。



图中用线相连接的两离子会发生双水解反应，即不能大量共存。

（3）复分解反应

①生成难溶物。

a．不溶性酸：硅酸、软脂酸、硬脂酸、铝酸。

b．不溶性碱：除氨水、NaOH、KOH、$Ba(OH)_2$、$Ca(OH)_2$外，一般常见的碱都难溶。

c．不溶性盐：可用下列口诀记忆："钾、钠、铵、硝酸盐可溶；盐酸盐只除银和亚汞；硫酸盐除钡、铅盐都可溶；酸式盐除HPO_4^{2-}等一般都可溶；其余盐类除钾、钠、铵外一般都难溶。"

②气体。H^+与S^{2-}、HS^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_3^{2-}、HSO_3^-等离子作用生成H_2S、CO_2、SO_2等气体。

③难电离物质。H^+与ClO^-、CN^-、CH_3COO^-、$HCOO^-$、PO_4^{3-}、HPO_4^{2-}、$H_2PO_4^-$、F^-、CO_3^{2-}、OH^-等离子反应生成弱酸或水等难电离物质。

OH^-与HS^-、HCO_3^-、$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}、NH_4^+等作用生成难电离的水或$NH_3·H_2O$。

$H_2PO_4^-$与PO_4^{3-}，H_3PO_4与HPO_4^{2-}作用分别生成难电离的HPO_4^{2-}和$H_2PO_4^-$。

能生成上述沉淀、气体、难电离物质的离子均不能大量共存。

（4）络合反应。某些可作络合中心的阳离子与可作配位体的阴离子相遇能发生络合反应。例如，Fe^{3+}与SCN^-可发生络合反应$Fe^{3+} + SCN^- = Fe(SCN)^{2+}$，因此$Fe^{3+}$与$SCN^-$不能在溶液中大量共存。

2．离子共存题中常见的"暗礁"

（1）在无色透明溶液中的离子共存。暗礁：带颜色的离子不能存在，如Cu^{2+}、Fe^{3+}、Fe^{2+}、MnO_4^-、$Cr_2O_7^{2-}$等。

(2) 在强酸性(或强碱性)溶液中的离子共存;在酸性(或碱性)溶液中的离子共存。暗礁:前者指溶液中存在较多量的强酸(或强碱),后者可以认为弱酸根离子(或弱碱阳离子)水解产生的碱(或酸)。例如,HCO_3^- 在强碱性条件下不能存在,而在碱性条件下可以存在。

(3) 在能与 Al 反应产生 H_2 的溶液中的离子共存。暗礁:可能是强酸性溶液,但必须不含 NO_3^- 离子;也可能是强碱性溶液。

(4) 在由水电离的 $c(H^+)=10^{-13}$ mol/L 的溶液中的离子共存。暗礁:可能是 pH = 13 的碱性溶液,也可能是 pH = 1 的酸性溶液。

(5) 注意"一定"与"可能"的隐含意义。暗礁:"一定"指在题给多重条件下都能存在或不存在,"可能"指在题给多重条件下其中一种能存在或不存在。

【例 1-53】 某无色透明的稀溶液能与 Al 作用放出 H_2,据此分析下列离子:Al^{3+}、Na^+、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ba^{2+}、NH_4^+、F^-、Cl^-、HCO_3^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、MnO_4^-、AlO_2^-,按在溶液中可能大量共存的情况把上述离子分成两组,且每组中的阴、阳离子分别不少于两种,则一组离子有____________,另一组离子有____________。

【解析】 由"无色透明的稀溶液"可排除有色离子:Fe^{3+}、Cu^{2+}、MnO_4^-;由"跟 Al 作用放出 H_2",可知该溶液可能是酸性溶液,也可能是碱性溶液,且该酸性溶液中不存在 NO_3^-、HCO_3^-、F^-。进一步分析:能在酸性溶液中大量共存的阴离子有 Cl^-、SO_4^{2-},从而推知能与 Cl^-、SO_4^{2-} 共存的阳离子有 Al^{3+}、Na^+、Mg^{2+}、NH_4^+。

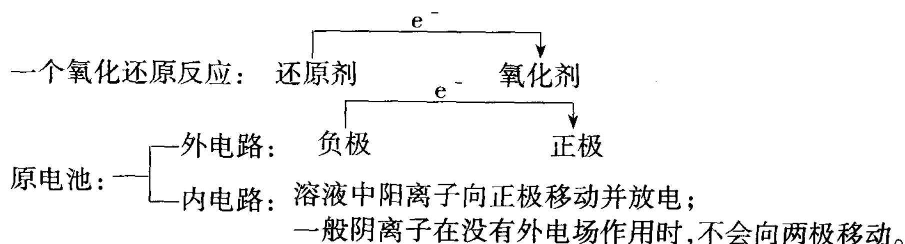
能在碱性溶液中大量共存的阳离子只有 Na^+ 和 Ba^{2+},因每组中的阴、阳离子分别不少于两种,所以第一组无 Na^+。能与 Na^+、Ba^{2+} 大量共存的阴离子有 NO_3^-、AlO_2^-。故一组离子有:Al^{3+}、Mg^{2+}、NH_4^+、Cl^-、SO_4^{2-},另一组离子有 Na^+、Ba^{2+}、NO_3^-、AlO_2^-。

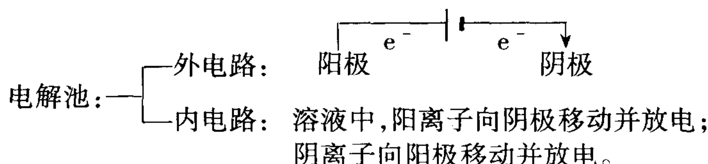
【例 1-54】 0.1 mol/L 的 $KHCO_3$ 溶液的 pH 约为 8,同物质的量浓度的 $NaAlO_2$ 溶液的 pH 约为 11。将两种溶液等体积混合,结果产生沉淀。请用一个离子方程式表示该反应。

【解析】 "产生沉淀"是题中的已知条件之一,而这里的沉淀只可能是 $Al(OH)_3$。$Al(OH)_3$从何而来?自然是 AlO_2^- 结合 H^+ 的结果。H^+ 又从哪里来,只能由 HCO_3^- 电离提供。因此,离子方程式为:$AlO_2^- + HCO_3^- + H_2O \xlongequal{} Al(OH)_3\downarrow + CO_3^{2-}$。

七、原电池与电解池

1. 氧化还原反应与电极关系的确定





负极、阳极：还原剂$\xrightarrow{\text{氧化反应}}$氧化产物

正极、阴极：氧化剂$\xrightarrow{\text{还原反应}}$还原产物

【例 1-55】 电子表的电源通常用微型银—锌电池，其电极分别为 Ag_2O 和 Zn，电解质溶液为 KOH 溶液。电极总反应为：$Ag_2O + H_2O + Zn = Zn(OH)_2 + 2Ag$。据此，下列叙述正确的是 （ ）

(A) Zn 是正极，Ag_2O 是负极

(B) Zn 是负极，Ag_2O 是正极

(C) 工作时，电池负极区溶液 pH 减小

(D) 工作时，电子由 Ag_2O 极经外电路流向 Zn 极

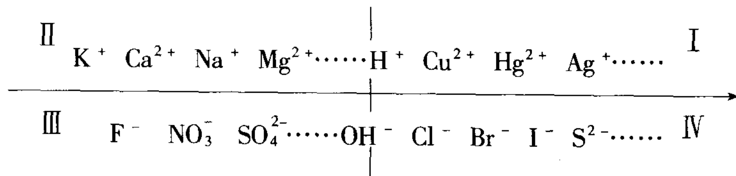
【解析】 从电极总反应知：Zn 是还原剂，发生氧化反应：$Zn - 2e^- + 2OH^- = ZnO + H_2O$；$Ag_2O$ 是氧化剂，发生还原反应：$Ag_2O + 2e^- + H_2O = 2Ag + 2OH^-$。所以不难知道答案为 B、C。

【例 1-56】 银器皿放置久了以后表面逐渐变黑色，这是由于生成了硫化银的缘故。有人设计利用原电池原理加以除去，其处理方法为：将一定浓度的食盐溶液放入一铝制容器中，再将变黑的银器浸入溶液中，放置一段时间后，黑色会褪去而银不会损失。则：在此原电池反应中，负极发生的反应为______，正极发生的反应为______；反应过程中产生臭鸡蛋气味的气体，原电池总反应的化学方程式为__________________________。

【解析】 要善于抓住题示信息。“黑色会褪去而银不会损失”，必然发生变化：$Ag_2S \rightarrow Ag$，显然这是原电池的正极反应：$Ag_2S + 2e^- = 2Ag + S^{2-}$，负极反应为活泼金属发生氧化反应：$Al - 3e^- = Al^{3+}$，正极生成的 S^{2-} 和负极生成的 Al^{3+} 在溶液中发生双水解：$2Al^{3+} + 2S^{2-} + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$，与题意产生臭鸡蛋气味的气体相吻合。原电池的总反应为上述三个反应的加合，即：$3Ag_2S + 2Al + 6H_2O = 6Ag + 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$。

2. 用惰性电极电解电解质溶液的反应规律及溶液 pH 的变化

按离子放电顺序将所有阴、阳离子分成四个部分，设计成如下的“离子象限图”：



电解规律：

(1) 水电离的 H^+ 放电，OH^- 不放电

①电解质类型：由Ⅱ、Ⅲ象限的离子组成，如 NaCl、KBr、K_2S 等。

②反应：电解质与水均参加反应，产物为 H_2、碱及非金属单质。

③溶液的 pH 变化：增大。

(2) 水电离的 H^+ 不放电，OH^- 放电

①电解质类型：由Ⅰ、Ⅲ象限的离子组成，如 $CuSO_4$、$AgNO_3$、AgF 等。

②反应：电解质与水均参加反应，产物为酸、O_2 及金属单质。

③溶液 pH 变化：减小。

(3) 水不参加电解

①电解质类型；由Ⅰ、Ⅳ象限离子组成，如 $CuCl_2$、HCl、HBr 等。

②反应：只有电解质参加反应，水不参加反应。

③溶液的 pH 变化：盐类考虑水解，则随浓度减小 pH 增大；考虑生成的非金属单质与水反应，则 pH 应减小；酸类 pH 增大。

(4) 水电离的 H^+、OH^- 均放电

①电解质类型：由Ⅱ、Ⅲ象限的离子组成，如 NaOH、K_2SO_4、$MgSO_4$、K_2CO_3 等。

②反应：只有水反应，电解质不反应，即电解水。

③pH 变化应分两种情况考虑：若原溶液是饱和溶液，则溶液浓度不再改变，pH 也不再改变；若原溶液是不饱和溶液，则随着水的电解，溶液浓度增大，又有三种情形：若溶液是酸性，则酸性会更强，pH 减小，如 H_2SO_4、HF 等；若溶液是碱性的，则碱性会更强，pH 增大，如 NaF、NaOH、K_2CO_3 等；若溶液是中性的，则 pH 保持不变，如 K_2SO_4 等。

【例 1－57】 采用惰性电极从 NO_3^-、SO_4^{2-}、H^+、Cu^{2+}、Ba^{2+}、Ag^+、Cl^- 等离子中，选出适当的离子组成电解质，对其溶液进行电解，则：

(1) 电解时，两极分别放出 H_2 和 O_2，电解质的化学式是______；

(2) 电解时，阴极析出金属，阳极放出 O_2 时，则电解质的化学式是______；

(3) 电解时，两极分别放出气体，且气体体积比为 1:1，则电解质的化学式是______。

【解析】 根据阴阳离子放电顺序表不难得出如下答案：(1) HNO_3、H_2SO_4、$Ba(NO_3)_2$ (2) $Cu(NO_3)_2$、$AgNO_3$、$CuSO_4$ (3) HCl、$BaCl_2$

【训练题】

1. 将酸溶液甲和碱溶液乙等体积混合后溶液的 pH < 7，则下列叙述中错误的是 (　　)
   (A) 甲是弱酸，乙是强碱，混合后原酸碱完全中和
   (B) 甲是强酸，乙是弱碱，混合前甲中 $c(H^+)$ 和乙中 $c(OH^-)$ 相等
   (C) 甲是强酸，乙是强碱，混合前甲、乙的物质的量浓度相等
   (D) 甲是弱酸，乙是强碱，混合前甲中的 $c(H^+)$ 和乙中的 $c(OH^-)$ 相等
2. 下列离子方程式正确的是 (　　)
   (A) 向氢氧化钠溶液通入过量 CO_2：$CO_2 + OH^- = HCO_3^-$
   (B) 三氯化铁溶液中放入铜粉：$Fe^{3+} + Cu = Fe^{2+} + Cu^{2+}$
   (C) 碳酸钡与稀硫酸反应：$BaCO_3 + 2H^+ = Ba^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$
   (D) 铝粉放入氢氧化钠溶液中：$2Al + 2OH^- + 2H_2O = 2AlO_2^- + 3H_2\uparrow$
3. 25℃时，将 V_1L pH = a 的 NaOH 溶液和 V_2L pH = b 的盐酸溶液混合后，溶液呈中性。

若 $a+b>14$，则 V_1/V_2 的值为 ( )

(A) 10^{a+b-14} (B) 10^{14-a-b} (C) 10^{14+a-b} (D) 10^{a+b+14}

4. 等体积的下列溶液，阴离子的总浓度最大的是 ( )

(A) 0.2 mol/L K_2S (B) 0.1 mol/L $Ba(OH)_2$

(C) 0.2 mol/L NaCl (D) 0.2 mol/L $(NH_4)_2SO_4$

5. 某溶液中，由水电离出的 $c(H^+)=1\times10^{-9}$ mol/L，下列说法中正确的是 ( )

(A) 该溶液可能是酸或强酸弱碱盐溶液

(B) 该溶液可能是碱或强碱弱酸盐溶液

(C) 该溶液中由水电离的 $c(OH^-)$ 一定等于 1×10^{-9} mol/L

(D) 该溶液的 pH 可能为 5 或 9

6. 向 0.05 mol/L 的硫酸溶液中，通入一定量的氨气，使 $c(NH_4^+)=0.1$ mol/L 时(假定溶液的体积不变，且不考虑 HSO_4^-)，则溶液的 pH 为 ( )

(A) 小于 7 (B) 等于 7 (C) 大于 7 (D) 不能确定

7. 1L K_2SO_4、$CuSO_4$ 的混合溶液中 $c(SO_4^{2-})=2$ mol/L，用石墨作电极电解此溶液，当通电一段时间后，两极均收集到(标准状况下)22.4L 气体，则原溶液中 $c(K^+)$ 为 ( )

(A) 0.5 mol/L (B) 1 mol/L (C) 1.5 mol/L (D) 2 mol/L

8. 物质的量浓度相同的下列溶液中，NH_4^+ 浓度最大的是 ( )

(A) NH_4Cl (B) NH_4HSO_4 (C) CH_3COONH_4 (D) NH_4HCO_3

9. 下列各组离子中，在碱性溶液中共存，且加入盐酸过程中会产生气体和沉淀的是 ( )

(A) Na^+、NO_3^-、AlO_2^-、SO_4^{2-} (B) Na^+、NO_3^-、SiO_3^{2-}、K^+

(C) K^+、Cl^-、AlO_2^-、CO_3^{2-} (D) Na^+、Cl^-、HCO_3^-、Ca^{2+}

10. 下列反应的离子方程式书写正确的是 ( )

(A) 向碳酸氢铵溶液中加入过量的氢氧化钠稀溶液

$NH_4^+ + HCO_3^- + 2OH^- \xlongequal{} NH_3\cdot H_2O + H_2O + CO_3^{2-}$

(B) 碳酸氢钙溶液中加入足量烧碱溶液

$HCO_3^- + OH^- \xlongequal{} H_2O + CO_3^{2-}$

(C) 将 SO_2 通入次氯酸钙溶液中

$SO_2 + H_2O + Ca^{2+} + 2ClO^- \xlongequal{} CaSO_3\downarrow + 2HClO$

(D) 将氢氧化钡溶液(少量)滴入硫酸氢钠溶液中

$2H^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2OH^- \xlongequal{} BaSO_4\downarrow + 2H_2O$

11. 下列水溶液中，由水电离后产生 H^+，且自由移动的氢离子浓度为 10^{-4} mol/L 的是 ( )

(A) CH_3COONa (B) NH_4Cl (C) HNO_3 (D) NaOH

12. 向 a mL b mol/L 稀盐酸中加入 x mL H_2O，溶液的 pH 有所增大；同样取 a mL 上述稀盐酸，向其中加入 y mL b mol/L NaOH 溶液，此时溶液的 pH 恰好与水稀释的 pH 相同。则 x、y 的关系符合 ( )

(A) $y = kx + c$　　　　(B) $y = kx/(1 + c)$

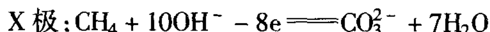
(C). $k/y - c/xy = 1$　　　　(D) $k/y - c/x = 1$

(式中 k、c 均为大于 0 的整数)

13. 用惰性电极电解 6% 的 KOH 溶液(密度为 1.05 g/mL),当溶液的质量分数改变了 2% 时切断电源,此时溶液的质量分数与析出物质的质量为　(　　)

	(A)	(B)	(C)	(D)
质量分数	8%	8%	4%	4%
阳极/g	58.33	466.67	6	29.25
阴极/g	466.67	58.33	29.25	6

14. 一种新型燃料电池已经问世,它是用两根金属做电极插入 KOH 溶液中,然后向两极分别通入甲烷和氧气,其电极反应为:



X 极:$CH_4 + 10OH^- - 8e = CO_3^{2-} + 7H_2O$

Y 极:$4H_2O + 2O_2 + 8e = 8OH^-$

下列关于此燃料电池的说法,错误的是　(　　)

(A) 通甲烷的电极(X)为电池的负极,通 O_2 的电极(Y)为电池的正极

(B) 放电一段时间后,电解质溶液中 KOH 的物质的量变小

(C) 在标准状况下,通过 5.6 L O_2,完全反应后,则有 1.0 mol 电子发生转移

(D) 放电时,甲烷一极附近的溶液 pH 升高

15. 已知在 NaH_2PO_4 溶液中存在着下列平衡体系:$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$、$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$、$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$、$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$……下列关系式正确的是　(　　)

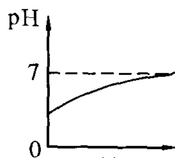
(A) $2c(OH^-) = c(H^+)$

(B) $c(H_2PO_4^-) + c(HPO_4^{2-}) + c(PO_4^{3-}) + c(H_3PO_4) = c(Na^+)$

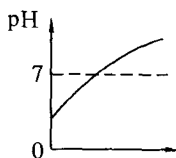
(C) $c(Na^+) + c(H^+) = c(OH^-) + c(H_2PO_4^-) + c(HPO_4^{2-}) + c(PO_4^{3-})$

(D) $c(Na^+) + c(H^+) = c(H_2PO_4^-) + c(OH^-) + 2c(HPO_4^{2-}) + 3c(PO_4^{3-})$

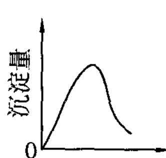
16. 用石墨作电极电解 3 mol/L KCl 和 0.5 mol/L $Al_2(SO_4)_3$ 的混合溶液时,下列电解变化的曲线合理的是　(　　)



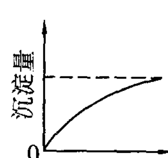
(A)



(B)



(C)



(D)

17. 对于柯尔贝反应 $RCOOK + H_2O \xrightarrow{电解} R—R + H_2\uparrow + CO_2\uparrow + KOH$(R 为烃基),下列说法中正确的是　(　　)

(A) 含氢元素的产物均在阳极区生成

(B) 含碳元素的产物均在阳极区生成

(C) 在相同条件下,H_2 和 CO_2 的体积之比为 1:2

(D) 电解质溶液的 pH 始终保持不变

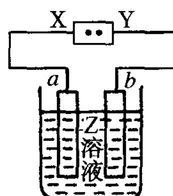
18. 在 25℃时,将两个铜电极插入一定量的硫酸钠饱和溶液中进行电解。通电一段时间后,在阴极逸出 a mol 气体,同时有 W g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 晶体析出,若温度不变,此时,剩余溶液的质量分数为 ( )

(A) $\frac{W}{W+18a} \times 100\%$　　(B) $\frac{W}{W+36a} \times 100\%$

(C) $\frac{7100W}{161(W+18a)}\%$　　(D) $\frac{7100W}{161(W+36a)}\%$

19. 图中 X、Y 分别是直流电源的两极,通电后发现 a 极质量增加,b 极板处有无色无臭气体放出,符合这一情况的是 ( )

	a 极板	b 极板	X 电极	Z 溶液
(A)	锌	石墨	负极	$CuSO_4$
(B)	石墨	石墨	负极	NaOH
(C)	银	铁	正极	$AgNO_3$
(D)	铜	石墨	负极	$CuCl_2$



20. 某溶液中含有两种溶质:NaCl、H_2SO_4,它们的物质的量之比为 3:1。用石墨做电极电解该溶液时,根据电极产物,可明显分为三个阶段。则下列叙述不正确的是 ( )

(A) 阴极只析出 H_2　　(B) 阳极先析出 Cl_2,后析出 O_2

(C) 电解最后阶段为电解水　　(D) 电解过程中 pH 不断增大,最后为 7

21. 在盛有水的电解槽中加入等物质的量的 Ag^+、Pb^{2+}、Na^+、SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-,摇匀后用惰性电极进行电解,通电片刻后,氧化产物与还原产物的质量比为 ( )

(A) 8:1　　(B) 16:207　　(C) 35.5:108　　(D) 435:648

22. c_1、c_2、a_1、a_2、pH_1、pH_2 分别表示两种一元弱酸的物质的量浓度、电离度和溶液的 pH。如果已知 $pH_1 < pH_2$,且 $a_1 > a_2$,则 c_1 与 c_2 的关系为 ( )

(A) $c_1 > c_2$　　(B) $c_1 = c_2$　　(C) $c_1 < c_2$　　(D) 无法确定

23. 物质的量浓度为 0.1 mol/L 的硫酸、盐酸、醋酸三瓶溶液各 50 mL,下列比较中正确的是 ( )

(A) 导电能力:$H_2SO_4 > HCl > CH_3COOH$

(B) pH:$H_2SO_4 = HCl > CH_3COOH$

(C) 酸根浓度:$H_2SO_4 > HCl > CH_3COOH$

(D) 与锌粒反应速率:$H_2SO_4 > HCl > CH_3COOH$

24. 50 mL 0.1 mol/L 氢硫酸与 50 mL 0.1 mol/L 盐酸相比较,下述既能表明氢硫酸是弱酸,又能表明盐酸是强酸的是 ( )

(A) $c(H^+)$:盐酸大于氢硫酸

(B) 各稀释一倍:盐酸溶液中 $c(H^+)$减半,而氢硫酸溶液中 $c(H^+)$未减半

(C) 盐酸溶液中:$c(H^+) = c(Cl^-)$,氢硫酸溶液中:$c(H^+)/c(S^{2-}) > 2$

（D）中和能力：氢硫酸是盐酸的 2 倍

25．某酸溶液 100 mL，室温时，测得其 pH 等于 1，下列叙述正确的是　（　）

（A）溶液 $c(H^+) \geq 0.1$ mol/L

（B）把该溶液稀释成 1L 后，pH≥2

（C）把该溶液稀释成 1L 后，pH≤2

（D）中和此溶液需 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液体积≥100 mL

26．在 25℃时，pH 都等于 4 的盐酸和碘化铵溶液中，下列关于水的离子积（K_w）和电离度（HCl 和 NH_4I 中分别用 a_A 和 a_B 表示）的叙述正确的是　（　）

（A）K_w 相等，$a_A = a_B$　　（B）K_w 相等，$a_A = 10^{-5} a_B$

（C）K_w 相等，$a_B = 10^6 a_A$　　（D）K_w 相等，$a_A = \frac{a_B}{11}$

27．95℃时，纯水中的 H^+ 的物质的量浓度为 10^{-6} mol/L。若把 0.01 mol NaOH 固体溶解在 95℃水中配成 1L 溶液，则溶液的 pH 为　（　）

（A）4　（B）10　（C）2　（D）12

28．在 25℃时，某稀溶液中由水电离产生的 $c(H^+) = 10^{-13}$ mol/L。下列有关该溶液的叙述正确的是　（　）

（A）该溶液一定呈酸性　　（B）该溶液一定呈碱性

（C）该溶液的 pH 可能约为 1　　（D）该溶液的 pH 约为 13

29．物质的量浓度均为 0.01 mol/L 的一元酸和一元碱两种溶液，其 pH 分别为 3 和 12，两溶液等体积混合后溶液的 pH　（　）

（A）≥7　（B）>7　（C）≤7　（D）=7

30．两种浓度不同的 NaOH 溶液，$c(H^+)$ 分别为 1×10^{-14} mol/L 和 1×10^{-12} mol/L，将这两种溶液等体积混合后，所得溶液的 $c(H^+)$ 是　（　）

（A）$1 \times (10^{-14} + 10^{-10})$ mol/L　　（B）$1 \times (10^{-14} + 10^{-10})/2$ mol/L

（C）2×10^{-14} mol/L　　（D）2×10^{-1} mol/L

31．pH = 2 的强酸溶液 V_1 mL 与 pH = 13 的某碱溶液 V_2 mL 混合后，溶液的 pH = 11，则 V_1 与 V_2 的关系是　（　）

（A）$V_1 : V_2 \geq 11:1$　　（B）$V_1 : V_2 \leq 1:11$

（C）$V_1 : V_2 \geq 9:1$　　（D）$V_1 : V_2 \leq 9:1$

32．在向 0.2 mol/L 的 NaF 溶液 V L 中加入 0.2 mol/L 盐酸 $0.5V$ L 后，溶液中各粒子物质的量浓度的关系正确的是　（　）

（A）$c(F^-) = c(Cl^-) = c(H^+) = c(HF)$

（B）$c(F^-) > c(Cl^-) > c(OH^-) > c(HF)$

（C）$c(F^-) = c(Cl^-) = c(OH^-) = c(H^+)$

（D）$c(F^-) > c(Cl^-) > c(HF) > c(H^+)$

33．在 0.100 mol/L Na_2S 的溶液中，下列关系不正确的是　（　）

（A）$c(H_2S) + c(HS^-) + c(S^{2-}) = 0.1$

（B）$c(Na^+) + c(H^+) = 2c(S^{2-}) + c(HS^-) + c(OH^-)$

(C) $c(OH^-) = c(H^+) + c(HS^-) + 2c(H_2S)$

(D) $c(Na^+) + c(H^+) = c(S^{2-}) + c(HS^-) + c(OH^-)$

34．某元素 X 的相对原子质量为 a，它的最高氧化物的水化物的化学式为 H_mXO_n ($m > 1$)。下列有关叙述正确的是　(　　)

(A) 该酸的水溶液中 $c(H^+):c(XO_n^{m-}) = m:1$

(B) 该酸的摩尔质量为$(m + a + 16n)$g

(C) 100 mL 该酸溶液，只能中和 4 g NaOH

(D) 若 0.1 mol/L 该溶液的 pH = 1，则 Na_mXO_n 的水溶液的 pH > 7

35．相同温度、相同物质的量浓度的下列盐溶液：①Na_2CO_3　②$AlCl_3$　③$NaAlO_2$　④$MgCl_2$　按 pH 由大到小的顺序排列，正确的是　(　　)

(A) ①③④②　(B) ②④①③　(C) ③①④②　(D) ③①②④

36．常温下，某化合物的水溶液中，已知由水电离出来的 $c(H^+)$和 $c(OH^-)$分别为 a mol/L 和 b mol/L，且 $a \cdot b = 10^{-28}$。下列离子组在该溶液中一定能大量共存的是　(　　)

(A) Al^{3+}、NH_4^+、SO_4^{2-}、Cl^-　(B) Na^+、K^+、SO_4^{2-}、SO_3^{2-}

(C) K^+、Fe^{2+}、Cl^-、MnO_4^-　(D) Ba^{2+}、Na^+、Cl^-、NO_3^-

37．在 pH = 0 的溶液中，下列各组离子因发生氧化还原反应而不能大量共存的是 (　　)

(A) Ag^+、Ca^{2+}、Cl^-、HCO_3^-　(B) Fe^{2+}、K^+、NO_3^-、Cl^-

(C) SO_3^{2-}、SO_4^{2-}、Na^+、Mg^{2+}　(D) K^+、Na^+、S^{2-}、SO_3^{2-}

38．某无色溶液中加入过量盐酸有沉淀产生，过滤后向溶液中加入过量纯碱溶液又有沉淀产生。下列溶液中符合此条件的是　(　　)

①Ag^+、Fe^{3+}、Na^+　②Ag^+、Al^{3+}、K^+　③Ag^+、Ba^{2+}、K^+　④SiO_3^{2-}、AlO_2^-、K^+　⑤Ag^+、NH_4^+、H^+　⑥SiO_3^{2-}、K^+、Al^{3+}

(A) 各组均符合　(B) ②③④⑥　(C) ②③④　(D) ①②③⑤⑥

39．向某无色透明溶液中加入铝粉放出氢气，则溶液中可能大量共存的离子组是 (　　)

(A) HSO_4^-、Na^+、OH^-、K^+　(B) H^+、Ba^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-

(C) Fe^{2+}、Ca^{2+}、H^+、NO_3^-　(D) NO_3^-、OH^-、Cl^-、Ba^{2+}

40．下列各组离子，在溶液中一定能以较高浓度共存的是　(　　)

(A) pH = 2 的溶液中：NO_3^-、I^-、Fe^{2+}、K^+

(B) pH = 7 的溶液中：Fe^{3+}、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}

(C) pH = 14 的溶液中：S^{2-}、SO_4^{2-}、Na^+、K^+

(D) 水电离出的 $c(H^+) = 10^{-14}$mol/L 溶液中 Na^+、K^+、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}

41．有两种一元弱酸的钠盐溶液，其物质的量浓度相等。现向这两种盐的溶液中分别通入适量的 CO_2，发生的反应如下：$NaR + CO_2 + H_2O = HR + NaHCO_3$；$2NaR' + CO_2 + H_2O = 2HR' + Na_2CO_3$。比较 HR 和 HR′酸性的强弱，正确的是　(　　)

(A) HR 较弱　(B) HR′较弱　(C) 两者相差不大　(D) 无法比较

42．20℃时，1 L H_2S 的饱和溶液，浓度约为 0.1 mol/L，其电离方程式为：第一步 $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$；第二步 $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$。若要使该溶液的 pH 增大的同时 $c(S^{2-})$减小，

可采用的措施是　(　　)

(A) 加入适量 NaOH(固体)　(B) 加入适量水

(C) 通入适量 SO_2　(D) 加入适量 $CuSO_4$(固体)

43. 在 Na_2HPO_4 溶液中,存在着下列平衡:$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$,$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$,溶液呈碱性。欲使溶液中的 HPO_4^{2-}、H^+、PO_4^{3-} 浓度都减小,可采取的方法是　(　　)

(A) 加石灰水　(B) 加盐酸　(C) 加烧碱　(D) 用水稀释

44. 在 25℃时,有 pH 为 a 的盐酸溶液与 pH 为 b 的 NaOH 溶液,取 V_aL 该盐酸同该 NaOH 溶液中和,需 V_bL NaOH 溶液,则:

(1) 若 $a+b=14$ 时,则$\frac{V_a}{V_b}=$______(填数值);

(2) 若 $a+b=13$ 时,则$\frac{V_a}{V_b}=$______(填数值);

(3) 若 $a+b>14$ 时,则$\frac{V_a}{V_b}=$________(填表达式),且 V_a ________ V_b(填"<"">"或"=")(题中的 $a\leqslant 6, b\geqslant 8$)。

45. Cl_2 通入 70℃的 NaOH 水溶液中,发生氧化还原反应,反应完成后,测得溶液中 NaClO 与 $NaClO_3$ 的物质的量之比为 4∶1。则

(1) 溶液中所发生反应的总离子方程式为________________________。

(2) 每生成 1 mol NaClO,反应中转移的电子总数是________________mol。

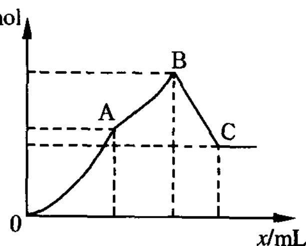
46. 向 Wg 由 NaHS、Na_2SO_3、$CuSO_4$ 组成的混合物中,加入一定量的水充分反应后过滤。已知滤液中只含有 Na_2SO_4,滤渣不溶于稀盐酸,且反应过程中无气体逸出。

(1) 滤渣的成分是__________________。

(2) 原混合物中 NaHS、Na_2SO_3、$CuSO_4$ 的物质的量之比是____________。

(3) 用离子方程式表示滤渣的形成过程____________________。

47. 向 100 mL 3 mol/L 硫酸铝铵[$NH_4Al(SO_4)_2$]溶液中逐滴加入 1 mol/L $Ba(OH)_2$ 溶液。



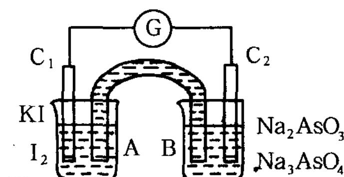
(1) 写出当刚好出现沉淀物质的量总量为最大值时的离子方程式(用一个式子表示):

______________________________________。

(2) 随着 $Ba(OH)_2$ 溶液体积的变化,沉淀总物质的量的变化如图所示。y 代表沉淀总物质的量;x 代表 $Ba(OH)_2$ 溶液体积。则 B 点和 C 点所对应的 $Ba(OH)_2$ 溶液的体积:B ____________,C ____________。

48. 一般说来,根据一个氧化还原反应便可设计成一个电池。例如,某种燃料电池的总反应是 $CH_4+2O_2+2OH^- = CO_3^{2-}+3H_2O$。在此燃料电池中,向正极通入的物质是________;负极发生反应的电极反应式是____________________;可选择的电解质溶液是________________。

49. 已知反应 $AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$ 是可逆反应。现设计成如下实验装置进行下述操作：



① 向 B 烧杯中逐滴加入浓硫酸，发现电流表指针偏转；

② 若改向 B 烧杯中滴加 40% NaOH 溶液，发现电流表指针向前述相反方向偏转。

试回答下列问题：

(1) 两次操作过程中指针为什么会发生偏转？

答：__________________。

(2) 两次操作过程中指针偏转方向为什么相反？试用化学平衡移动原理解释之。

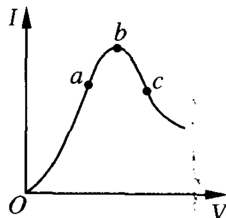
答：__________________。

(3) ①操作过程中 C_1 棒上发生的反应为________________。

(4) ②操作过程中 C_2 棒上发生的反应为________________。

50. 电工操作规程中规定，不能把铜线和铝线拧在一起连接线路，这是因为：________________________________。

51. 在一定温度下，在冰醋酸加水稀释的过程中，溶液的导电能力 I 随加入水的体积 V 变化的曲线如右图所示。则：



(1) O 点导电能力为 0 的理由是______；

(2) a、b、c 三点处，溶液的 $c(H^+)$ 由小到大的顺序为______；

(3) a、b、c 三点处，电离度最大的是______；

(4) 若使 c 点溶液中 $c(Ac^-)$ 增大，溶液 $c(H^+)$ 减小，可采取的措施是：①______；②______；③______。

52. (1) 用 pH 计（能精确测定溶液的 pH）测定一定浓度的 $CuCl_2$ 溶液，其 $pH = a$，且 $a < 7$。该溶液 $pH < 7$ 的原因是________________________________。

(2) 将上述 $CuCl_2$ 溶液放入 U 形管中，并在 U 形管两端插入两根碳棒，用导线连接碳棒和电源，电解 $CuCl_2$ 溶液。电解时，用 pH 计测定两电极附近溶液的 pH。①测得连接负极的碳棒附近溶液的 $pH = a_1$，且 $a_1 > a$，原因是________。②测得连接正极的碳棒附近溶液的 $pH = a_2$，且 $a_2 < a$，原因是________。

53. 工业上用 MnO_2 和 KOH 为原料制取高锰酸钾，主要生产过程分两步进行。第一步：将 MnO_2 和固体 KOH 粉碎，混合均匀，在空气中加热至熔化，并连续搅拌，制取 K_2MnO_4。第二步，将 K_2MnO_4 的浓溶液进行电解，制取 $KMnO_4$。

(1) 制取 K_2MnO_4 的 MnO_2 是这一氧化还原反应的______剂（填"氧化"或"还原"），连续搅拌的目的是______。

(2) 电解 K_2MnO_4 的浓溶液时，两极发生的电极反应式：阴极是______，阳极是______；总的反应的化学方程式是________________________。

54. 剪取约 6 cm 长、2 cm 宽的铜片、铝片各一片，分别用接线柱平行地固定在一块塑料板上（间隔 2 cm）。将铜片与铝片分别和电流表的"+"、"-"端相连接，电流表指针调在中间位置。取两个 50 mL 的小烧杯，在一个烧杯中注入约 40 mL 的浓硝酸，在另一

只烧杯中注入 40 mL 0.5 mol/L 的硫酸溶液。试回答下列问题：

(1) 两电极同时插入稀硫酸中，电流表指针偏向______(填“铝”或“铜”)极，铝片上电极反应式为____________________________；

(2) 两电极同时插入浓硝酸时，电流表指针偏向______(填“铝”或“铜”)极，此时铝是______(填“正”或“负”)极，铝片上的电极反应式为____________________。

55. 实验表明，液态时，纯硫酸的电离能力强于硝酸，纯硫酸的导电性也显著强于纯水。又知液态纯酸都能像水那样进行自身电离 $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ 而建立平衡，且在一定温度下都有各自的离子积常数。据此回答下列问题：

(1) 纯硫酸在液态时自身电离的离子方程式是______________________________。

(2) 25℃时，液态纯硫酸的离子积常数 $K_{(H_2SO_4)}$ 比 1×10^{-14}______(填“大”、“小”或“相等”)。

(3) 在纯硫酸与纯硝酸的液态混合酸中，存在的阴离子主要是______，这是因为混合酸中不仅存在硫酸和硝酸各自电离的两个电离平衡，而且还因硫酸的酸度大于硝酸，又在无水条件下，混酸中必然发生反应(写离子方程式)____________________而造成的。

56. 设水的电离平衡曲线如图所示。

(1) 若以 A 点表示 25℃时水在电离平衡时的离子浓度，当温度上到 100℃时，水的电离平衡状态到 B 点，则此时水的离子积从______增加到______。

(2) 将 pH = 8 的 $Ba(OH)_2$ 溶液与 pH = 5 的稀盐酸混合，并保持 100℃恒温，欲使混合溶液 pH = 7，则 $Ba(OH)_2$ 与盐酸的体积比为______。

(3) 已知 A_nB_m 的离子积 $= c(A^{m+})^n c(B^{n-})^m$，式中的 $c(A^{m+})$ 和 $c(B^{n-})$ 均表示离子的物质的量浓度。在某温度下，$Ca(OH)_2$ 的溶解度为 0.74 g，其饱和溶液密度设为 1 g/mL，其离子积为______。

57. 氙(Xe)有一种化合物 XeO_3，但极不稳定，易转化为单质 Xe 而呈强氧化性。将适量 XeO_3 投入 60 mL 0.1 mol/L 的 Mn^{2+} 的水溶液中，刚好完全反应，放出的惟一气体氙单质在标准状况下体积为 112 mL。则：

(1) 反应后的溶液中，锰在化合物中的化合价为______；

(2) 反应后溶液的颜色为______；

(3) 若将所得的溶液稀释至 180 mL，溶液的 pH = ______。

58. 由实验得知，用电解法将电解液中的金属离子还原为金属单质时，电极所通过的电量 Q 正比于金属的物质的量 n 和金属离子化合价 a 的乘积，其比例系数 F 是一个恒量，称为法拉第常数，它与金属的种类无关。

阿伏加德罗常数 $N_A = 6.023 \times 10^{23}$，电子电量 $e = 1.60 \times 10^{-19}$C，Cu 的相对原子质量：64

(1) 试求出法拉第常数 F(电量以库仑为单位，保留三位有效数字)。

(2) 如果电解硫酸铜溶液获得 1 kg 的金属铜，则通过电解槽的电量是多少？

第二章　元素化学

第一节　卤素

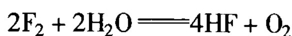
元素周期表中第ⅦA族包括氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)和砹(At)5种元素,统称为卤素。卤族元素表现了典型的非金属性。

一、卤素单质

随着卤素原子半径的增大,卤素分子之间的范德华力也逐渐增大。因此,卤素单质的一些物理性质也呈规律性的变化。

在常温常压下,氟和氯是气体,溴是易挥发的液体,碘是可升华的固体。气态卤素单质氟呈浅黄绿色,氯呈黄绿色,溴呈红棕色,碘呈紫色。固态碘呈紫黑色并带有金属光泽。

卤素单质较难溶于水。其中氟气与水相遇,产生爆炸性的反应,其主要的反应可用化学方程式表示如下:



$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

与此同时,还生成 H_2O_2、OF_2、O_3 等物质,因此这不是一种单一的反应。氯、溴、碘3种单质中,溴单质溶解度略大一些,氯单质较小,碘单质最小。卤素单质在有机溶剂中的溶解度比在水中的溶解度大得多。根据这种特点,可以用与水不相混溶的有机溶剂把溴、碘等单质从它们的水溶液中萃取出来。另外,单质碘还溶于碘化钾溶液中,溶液呈棕色。

氟、氯、溴、碘4种单质都有毒性,但毒性依次递减。众所周知,碘单质还可以用于外科作为涂敷剂,对伤口消毒。

卤素单质具有很强的化学活性,化学性质可概括为以下几个方面:

1．与金属、非金属的作用

氟能与所有的金属和绝大多数的非金属(除氮、氧和一些稀有气体外)直接化合,反应剧烈,伴随燃烧和爆炸。氯能与各种金属和大多数非金属(除氮、氧、稀有气体外)直接化合,有些反应需加热,较剧烈。一般能与氯反应的金属(除了贵金属)和非金属同样也能与溴、碘反应,只是反应的活性不如氯强,要在较高的温度下才能进行。

2．与水、碱的反应

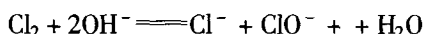
卤素与水可能发生以下两类反应:

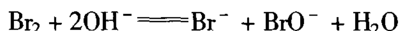
$$2X_2 + 2H_2O = 4HX + O_2 \qquad (\text{I})$$

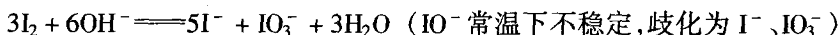
$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HX + HXO \qquad (\text{II})$$

氟与水的反应是按反应(Ⅰ)激烈进行的。氯只有在光照射下与水反应,缓慢放出 O_2。溴与水作用极慢。碘与水不反应,但逆反应则很容易发生。氟与溴对水的反应是按

反应(Ⅱ)进行的,反应进行的程度与溶液的 pH 有很大关系,在碱性条件下主要生成卤化物和卤素含氧酸盐。


$Cl_2 + 2OH^- \xlongequal{} Cl^- + ClO^- + + H_2O$


$Br_2 + 2OH^- \xlongequal{} Br^- + BrO^- + H_2O$

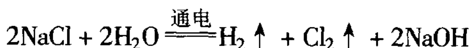

$3I_2 + 6OH^- \xlongequal{} 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$（$IO^-$常温下不稳定,歧化为 I^-、IO_3^-）

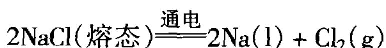
加热条件下,Cl_2、Br_2 和浓 NaOH 溶液反应则生成卤化物、卤酸盐:

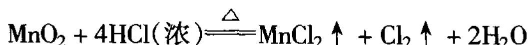
$3Cl_2 + 6OH^- \xlongequal{} 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$　　$3Br_2 + 6OH^- \xlongequal{} 5Br^- + BrO_3^- + 3H_2O$

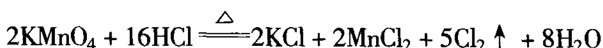
单质碘还有一种特殊的性质:能跟淀粉结合成为一种蓝色的物质;但是这种结合是在常温下进行的,如果遇热,蓝色将消失。

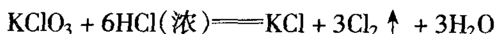
氟的制备采用中温(373 K)的电解氧化法。电解液为 KHF_2 和 HF(物质的量之比为 :2)的混合物(熔点 345 K),电解产物是 H_2 和 F_2。氯的制备可采取水溶液电解法、熔盐电解法和氧化法,典型的化学方程式如下:


$2NaCl + 2H_2O \xlongequal{通电} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH$

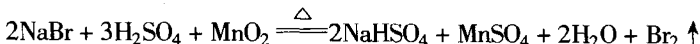

$2NaCl(熔态) \xlongequal{通电} 2Na(l) + Cl_2(g)$

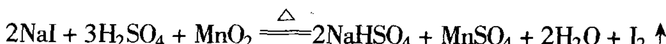

$MnO_2 + 4HCl(浓) \xlongequal{\triangle} MnCl_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2H_2O$


$2KMnO_4 + 16HCl \xlongequal{\triangle} 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$

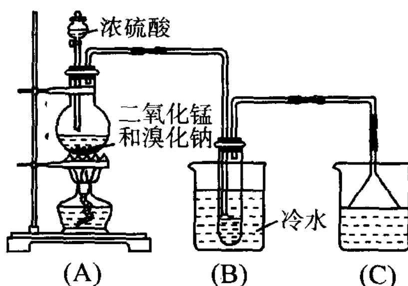

$KClO_3 + 6HCl(浓) \xlongequal{} KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$

工业上用的单质溴是来自盐卤的深加工,单质碘则主要从海藻中提取,它们都是海洋化工的产品。实验室中可采用下列两个反应来制取单质溴和碘。


$2NaBr + 3H_2SO_4 + MnO_2 \xlongequal{\triangle} 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Br_2\uparrow$


$2NaI + 3H_2SO_4 + MnO_2 \xlongequal{\triangle} 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + I_2\uparrow$

【例 2－1】 根据图所示的实验,填空和回答问题。



(1) 烧瓶中所发生的主要反应的化学方程式是________________,装置(B)的烧杯中冷水所起的作用是________________,装置(C)的烧杯中液体的作用是________________。

(2) 进行此实验时,烧瓶内的橡皮塞最好用锡箔包住,用橡皮管连接两玻璃管口时要相互紧靠,这是因为________________。

(3) 装置(C)的烧杯中使用倒置漏斗可防止液体倒吸,试简述其原因。

【解析】 此题是利用了浓硫酸、食盐、MnO_2 一起加热,制取 Cl_2 的反应原理及实验装置。现用浓硫酸与溴化钠发生复分解反应,制出的溴化氢再被 MnO_2 氧化出溴蒸气。这是一道新情景题,通过溴蒸气的特性:冷凝成液溴,蒸气会腐蚀橡胶,对尾气的处理设计了整个实验过程。

答：(1) $2NaBr + 3H_2SO_4 + MnO_2 \xlongequal{\triangle} 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Br_2$ 冷凝 吸收未冷凝的气体 (2) 溴蒸气会腐蚀橡皮塞和橡皮管 (3) 当气体被吸收时，液体上升到漏斗中。由于漏斗的容积较大，导致烧杯中液面下降，使漏斗口脱离液面，漏斗中的液体又流回到烧杯中，从而防止了倒吸。

卤素在生产、生活和科学研究中有着广泛的用途。SF_6 可用作理想的气体绝缘材料，氟里昂－12(CCl_2F_2)可作制冷剂，CCl_3F 可用作杀虫剂，CBr_2F_2 可用作高效灭火剂。Cl_2 当前的应用主要是在合成有机产品上，部分 Cl_2 也可用作漂白剂、消毒剂及污水处理。溴广泛用于医药(例如 KBr、NaBr 都是安定剂)、感光材料(AgBr)。碘可用作消毒剂，如碘酒、CHI_3(碘仿)，碘化物可以防止和治疗甲状腺肿大，AgI 用于制造照相软片并可作人工降雨时的“晶种”。

二、卤化氢和氢卤酸

卤化氢都是具有强烈刺激性气味的无色气体，在空气中会“冒烟”。卤化氢的物理性质按 HCl、HBr、HI 的顺序呈规律性的变化，但 HF 却有一个突变，这与 HF 分子间存在着氢键相关。

卤化氢是极性分子，在水中有很大的溶解度。卤化氢的水溶液是氢卤酸，除氢氟酸外，其余的氢卤酸都是强酸。酸性和卤离子的还原性是卤化氢的主要化学性质。氢氟酸还具有与二氧化硅或硅酸盐(玻璃的主要成分)反应生成气态 SiF_4 的特殊性质。

【例 2－2】 同温同压下取三份等体积的无色气体 A，于 25℃、80℃、90℃测得其摩尔质量分别为 58.0 g/mol、20.6 g/mol、20.0 g/mol。再于 25℃、80℃、90℃下各取 1 dm^3(气压相同)上述无色气体分别溶于 10 dm^3 水中，形成的溶液均显酸性。

(1) 无色气体为__________。

(2) 各温度下摩尔质量不同的原因可能是________。

(3) 若三份溶液的体积相同，其物质的量浓度的比值是多少？

【解析】 本题题干所提供的信息是：①气体是无色的，但溶于水显酸性。②该气体的摩尔质量随温度升高而减小。根据信息，符合条件的气体可能是 HF 或 N_2O_4。但 N_2O_4 体系中存在 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 - Q$，温度升高，尽管分子数目增加，但生成 NO_2 为红棕色气体，不符合题给信息。该无色气体是 HF。因 HF 在低温时以氢键形式结合成缔合分子$(HF)n$ ($n = 2,3\cdots$)，其平均摩尔质量大于 HF 摩尔质量。温度升高后，氢键被破坏，气体物质的量增加，平均摩尔质量减小。90℃时，摩尔质量为 20.0g/mol 恰好是 HF 的摩尔质量。由 $pV = \frac{m}{M}RT$ 可知，在 25℃、80℃、90℃下等体积的气体 A 的质量与 $\frac{M}{T}$ 成正比，故制成的三种稀溶液的物质的量之比为：$\frac{58.0}{298}:\frac{20.6}{353}:\frac{20.0}{363} = 3.53:1.06:1.00$。

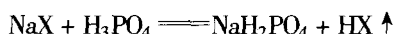
答：(1) HF (2) HF 以氢键缔合之故 (3) 3.53:1.06:1.00。

氢卤酸的制取主要采用：

(1) 直接合成。工业上生产盐酸的主要步骤之一，就是氢气和氯气直接合成氯化氢。

(2) 浓硫酸与金属氯化物作用。运用浓 H_2SO_4 和 CaF_2 或 NaCl 直接受热分别产生 HF

和 HCl。但浓 H_2SO_4 具有强氧化性，HBr 和 HI 具有一定的还原性，因此在制取 HBr 和 HI 时，通常用浓 H_3PO_4 替代浓 H_2SO_4。



$NaX + H_3PO_4 \xlongequal{} NaH_2PO_4 + HX\uparrow$

(3) 非金属卤化物水解。此方法适宜于 HBr 和 HI 的制取：

$PBr_3 + 3H_2O \xlongequal{} H_3PO_3 + 3HBr\uparrow$　　$PI_3 + 3H_2O \xlongequal{} H_3PO_3 + 3HI\uparrow$

【例 2-3】 贮存的 HI 溶液和空气中氧气作用出现黄色，若加入一些 Cu 或通入少量 H_2S 后，过滤又得无色溶液，前者生成白色 CuI 沉淀，后者形成单质硫。

(1) 经 Cu 或 H_2S 处理所得无色 HI 溶液比原 HI 溶液(未经 O_2 氧化和未用 Cu 或 H_2S 处理的)浓度大、小还是不变，简述理由(设溶液的体积保持不变)。

(2) 又知 Cu^{2+} 能氧化 I^- 为 I_2，写出 Cu^{2+} 和 I^- 反应的离子方程式。

(3) H_2S 和 I^-(两者的物质的量浓度相近)中还原性更强的是什么粒子？

(4) Cu^{2+} 和 H_2S 相遇时，会有硫生成吗？主要原因是什么？

【解析】 (1) 从题给信息看出，HI 溶液在空气中发生反应：$4H^+ + 4I^- + O_2 \xlongequal{} 2H_2O + I_2$，由于有碘产生使溶液呈黄色。若在其中加入 Cu，发生反应 $2Cu + I_2 \xlongequal{} 2CuI\downarrow$，使溶液变澄清，但 HI 浓度变小；若在其中通入少量 H_2S，发生反应 $H_2S + I_2 \xlongequal{} 2H^+ + 2I^- + S\downarrow$，使溶液变澄清，但 HI 浓度保持不变。

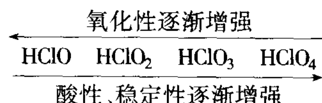
(2) 由反应 $2Cu + I_2 \xlongequal{} 2CuI\downarrow$ 可推出反应 $2Cu^{2+} + 4I^- \xlongequal{} 2CuI\downarrow + I_2$。

(3) 从反应 $H_2S + I_2 \xlongequal{} 2H^+ + 2I^- + S\downarrow$ 推知 H_2S 的还原性比 I^- 更强。

(4) Cu^{2+} 和 H_2S 相遇时，由于 CuS 的溶解度很小，两者发生复分解反应生成 CuS 沉淀的速率远大于两者发生氧化还原反应生成硫的速率，随着反应 $Cu^{2+} + H_2S \xlongequal{} CuS\downarrow + 2H^+$ 的进行，溶液中 Cu^{2+} 和 H_2S 的浓度不断降低，故不会有硫生成。

三、卤素含氧酸及其盐

卤素含氧酸中以氯的含氧酸最重要。氯的含氧酸性质变化有如下规律：



1. 次氯酸及其盐

HClO 是很弱的酸，它很不稳定，只能存在于稀溶液中，且会慢慢自行分解：$2HClO \xlongequal{} 2HCl + O_2\uparrow$

HClO 是强氧化剂和漂白剂。漂白粉是 Cl_2 和 $Ca(OH)_2$ 反应所得的混合物，其漂白作用就是基于 ClO^- 的氧化性。

2. 氯酸及其盐

$HClO_3$ 是强酸，也是强氧化剂，它能把 I_2 氧化成 HIO_3。

$KClO_3$ 是重要的氯酸盐，在有催化剂存在时，它受热分解为 KCl 和 O_2；若无催化剂，则发生歧化反应：$4KClO_3 \xlongequal{\triangle} 3KClO_4 + KCl$

$KClO_3$ 固体是强氧化剂。它与易燃物质，如碳、硫、磷或有机物质混合后，一受撞击即着火爆炸，因此常用来制造炸药、火柴和焰火等。$KClO_3$ 的中性溶液不显氧化性，不能氧化 KI，但酸化后，即可将 I^- 氧化。

3．高氯酸及其盐

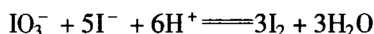
$HClO_4$ 的稀溶液比较稳定，氧化能力不及 $HClO_3$，但它的浓溶液是强的氧化剂，与有机物质接触会发生爆炸，使用时必须十分小心。

4．卤素含氧酸盐与卤离子的反应

除氟外，卤素含氧酸盐与卤离子在酸性条件下发生反应。如：

$ClO^- + Cl^- + 2H^+ \xlongequal{} Cl_2 + H_2O$

$ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ \xlongequal{} 3Cl_2 + 3H_2O$


$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \xlongequal{} 3I_2 + 3H_2O$

【例 2－4】 黄绿色 ClO_2 具有漂白消毒作用。

（1）制备 ClO_2（沸点 11℃）的方法是：湿润的 $KClO_3$ 和草酸（固体 $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$）在硫酸作用下加热到约 60℃即得。请写出反应的化学方程式，并简答使用此法时怎样使 ClO_2 与其他混有的气态物质分离。

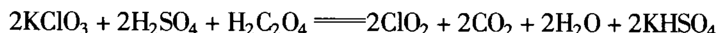
（2）ClO_2 与 NaOH 溶液反应，可得两种氯的含氧酸钠盐，代表这个反应的是上述反应中的________，化学方程式是________________。

（3）臭氧与二氧化氯反应，可得一种极不稳定的六氧化二氯，它与碱溶液反应，也可得两种氯的含氧酸盐，代表这个反应的是前述反应中的____________，离子方程式是____________________。

（4）亚氯酸盐如 $NaClO_3$ 可用作漂白剂，在常温不见光条件下可保存一年。但在酸性溶液中因生成亚氯酸而发生分解：$5HClO_2 \xlongequal{} 4ClO_2 + H^+ + Cl^- + 2H_2O$

$NaClO_3$ 溶液中加入硫酸后，刚开始时反应缓慢，但随后反应突然变快并释放出气态二氧化氯，其原因可能是________________。

【解析】（1）$KClO_3$ 中的 Cl 为 +5 价，ClO_2 中 Cl 为 +4 价，要 $KClO_3$ 还原，草酸（$H_2C_2O_4$）必为还原剂，它被 $\overset{+5}{Cl}$ 氧化后应放出 CO_2 混在 ClO_2 中，且因在 H_2SO_4 环境中反应会生成 $KHSO_4$，故反应的化学方程式为：


$2KClO_3 + 2H_2SO_4 + H_2C_2O_4 \xlongequal{} 2ClO_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 2KHSO_4$

混入 ClO_2 里的 CO_2，可用干冰冷冻剂使 CO_2 液化，再用 P_2O_5 干燥。

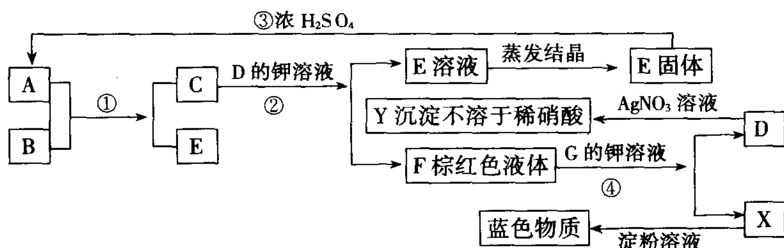
（2）ClO_2 与 NaOH 溶液反应，属歧化反应，化学方程式表示为 $2ClO_2 + 2NaOH \xlongequal{} NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$。

（3）六氧化二氯与碱溶液反应，也属歧化反应，离子方程式为 $Cl_2O_6 + 2OH^- \xlongequal{} ClO_3^- + ClO_4^- + H_2O$。

（4）$HClO_2$ 为弱酸且易分解，“突然变快”的分解反应意味着催化剂作用的结果。其原因可能是 HClO 分解产生的 Cl^-，对 $HClO_2$ 分解起催化作用。

【例 2－5】 根据图示的转化，推断出 A～F 各是什么物质，并写出①～④反应的化学

方程式(A、B 中含有同种元素)。



【解析】 本题如果顺着变化方向解题较困难,若是逆向推断,即从变化的终点来解题就容易多了。解元素化合物推断题时,要抓住物质特征反应作为解题的突破口。X 遇淀粉变蓝⇒X 为 I_2;F 为棕红色液体⇒F 为 Br_2;溴加 G 的钾溶液变碘,显然 G 为 KI,D 为 KBr,C 为 Cl_2;$Cl_2 + 2KBr = 2KCl + Br_2$,E 为 KCl,KCl 与浓硫酸反应可得 HCl,所以 A 为 HCl,因为 A 与 B 中含有同种元素 A、B 反应得 Cl_2,所以 B 为 $KClO_3$[或 $Ca(ClO)_2$ 等盐]。

答案:A 为 HCl;B 为 $KClO_3$[或 $Ca(ClO)_2$ 等次氯酸盐];C 为 Cl_2;D 为 KBr;E 为 KCl;F 为 Br_2。化学方程式:$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$　　$Cl_2 + 2KBr = Br_2 + 2KCl$　　$KCl + H_2SO_4(浓) = KHSO_4 + HCl\uparrow$　　$2KI + Br_2 = 2KBr + I_2$

四、卤素互化物和拟卤素

由两种卤素组成的化合物叫卤素互化物。它们的分子是由一个较重的卤原子和奇数个较轻的卤原子所构成的,如 IBr、ICl_3、BrF_3、ClF_3 等。这类化合物绝大多数是不稳定的,具有较强的化学活性。卤素互化物与大多数金属和非金属作用生成相应的卤化物。它们都易发生水解。卤素互化物一般可由卤素单质直接化合制得。原子半径较大的碱金属可以形成多卤化物,如 KI_3、$CsICl_2$ 等,它们在结构和性质方面与卤素互化物相似。

某些 -1 价的阴离子在形成离子化合物和共价化合物时,表现出卤离子相似的性质。在自由状态时,其性质与卤素单质很相似,故称之为拟卤素。

【例 2-6】 多原子分子氰$(CN)_2$、硫氰$(SCN)_2$ 和氧氰$(OCN)_2$ 性质和卤素单质相似,称为拟卤素。请完成下列反应

(1) $H^+ + SCN^- + MnO_2 \longrightarrow$

(2) $(CN)_2 + H_2O \longrightarrow$

(3) $KSCN + KHSO_4 \longrightarrow$

(4) $(CN)_2 + CH_2 = CH_2 \longrightarrow$

(5) $AgSCN + Br_2 \longrightarrow$

(6) $(OCN)_2 + NaOH \longrightarrow$

(7) $(SCN)_2 + H_2S \longrightarrow$

【解析】 本题涉及到拟卤素的氧化还原性,对应酸的酸性强弱以及单质与烯烃的加成反应。解题的主要方法为类比。

(1) 中的 SCN^- 相当于 Cl^-,可被酸性介质中 MnO_2 氧化生成$(SCN)_2$,MnO_2 还原为 $Mn(SCN)_2$。

(2) 中的$(CN)_2$和(6)中的$(OCN)_2$,发生自身氧化还原,分别生成HCN和HCNO以及NaOCN和NaOCNO。

(3) 中KSCN与$KHSO_4$在加热条件下生成HSCN,HSCN酸为强酸,本反应的原理类似于氯化氢的制备。

(4) $(CN)_2$与乙烯加成生成烃的衍生物$CH_2CN—CH_2CN$,该反应也是有机物增长碳链的一种方法。

(5) 由于Br_2的氧化性大于$(SCN)_2$,发生类似于置换反应的氧化还原反应,同样(7)中$(SCN)_2$氧化性大于单质硫,$(SCN)_2$可氧化H_2S生成单质硫。

答:(1) $4H^+ + 2SCN^- + MnO_2 = (SCN)_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$

(2) $(CN)_2 + H_2O = HCN + HCNO$

(3) $KSCN + KHSO_4 \xlongequal{\triangle} K_2SO_4 + HSCN$

(4) $(CN)_2 + CH_2 = CH_2 \longrightarrow CH_2CN—CH_2CN$

(5) $2AgSCN + Br_2 = 2AgBr + (SCN)_2$

(6) $(OCN)_2 + NaOH = NaOCN + NaOCNO + H_2O$

(7) $(SCN)_2 + H_2S = 2HSCN + S\downarrow$

【例2-7】 将5.2g卤素互化物溶于水,并向溶液中通过量的SO_2气体,然后加入过量$Ba(NO_3)_2$溶液,生成的沉淀经过滤、烘干、称重,为10.5g。再向滤液中加入过量$AgNO_3$溶液,又生成沉淀,过滤,烘干,称重,得沉淀物15.0g。试推断卤素互化物的组成。

【解析】 设该卤素互化物为$XY_n(n = 1,3,5,7)$,则SO_2通过该卤素互化物溶液中的反应为:$XY_n + (n+1)H_2O + \frac{n+1}{2}SO_2 \longrightarrow HX + nHY + \frac{n+1}{2}H_2SO_4$

针对Y元素和n值进行尝试性讨论:

(1) Y若为F,则向滤液中加入$AgNO_3$得到的沉淀为AgX(因AgF可溶于水)。

有关系式:

$$XFn \sim AgX \sim \frac{n+1}{2}BaSO_4$$

即$\dfrac{5.2}{Ar(X) + 19n} = \dfrac{15.0}{108 + Ar(X)} = \dfrac{10.5}{\frac{n+1}{2} \times 233}$

求得$n = 0.84$,显然不符合题意。

(2) 若Y不为F,则向滤液中加入$AgNO_3$得到的沉淀为$AgX + nAgY$,有关系式

$$XY_n \sim AgX + nAgY \sim \frac{n+1}{2}BaSO_4$$

即$\dfrac{5.2}{Ar(X) + n \times Ar(Y)} = \dfrac{15.0}{(n+1) \times 108 + Ar(X) + n \times Ar(Y)} = \dfrac{10.5}{\frac{n+1}{2} \times 233}$

即$Ar(X) + nAr(Y) = 57.7(n+1)$

①当$n = 1$时

$Ar(X) + Ar(Y) = 115.4$

而$Ar(Br) = 80, Ar(Cl) = 35.5, 80 + 35.5 = 115.5 \approx 115.4$

故互化物可能为 BrCl

②当 $n=3$ 时

$Ar(X)+3Ar(Y)=230.8$

而 $Ar(I)+3Ar(Cl)=127+3\times35.5=233.5$

故互化物可能为 ICl_3。

③当 $n=5$、7 时，按①、②类似计算都不满足要求。

至此全部讨论完毕。

答：满足题意的卤素互化物为 BrCl 或 ICl_3。

训练题

1. 自来水可以用氯气消毒，某学生用这种自来水去配制下列物质的溶液，不会产生明显的药品变质的是　(　　)
   (A) $AgNO_3$　(B) $FeCl_2$　(C) Na_2SO_3　(D) $AlCl_3$
2. $K^{35}ClO_3$ 晶体与 $H^{37}Cl$ 溶液反应后生成氯气，这时氯气的相对分子质量是　(　　)
   (A) 70　(B) 74　(C) 72　(D) 73.3
3. 高氯酸是最强的酸，质量分数为60%的高氯酸溶液加热不分解；质量分数增高就不稳定，受热易分解；热浓的高氯酸溶液加热遇有机物易爆炸；纯高氯酸的沸点是130℃。现有市售的70%高氯酸，为使其进一步浓缩，所采取的措施正确的是　(　　)
   (A) 加入浓硫酸后再小心常压蒸馏
   (B) 各仪器连接处的橡皮塞应塞紧防止漏气
   (C) 加入浓硫酸后再减压蒸馏
   (D) 各仪器连接处必须用磨口玻璃装置
4. 海带中富含碘元素。从海带中提取碘有如下步骤：①通入适量 Cl_2　②将海带焙烧成灰后加水搅拌　③加 CCl_4 振荡　④用分液漏斗分液　⑤过滤。合理的操作顺序是　(　　)
   (A) ①②③④⑤　(B) ②⑤①③④　(C) ①③⑤②④　(D) ②①③⑤④
5. Cl_2 在70℃的 NaOH 水溶液中，能同时发生两个自身的氧化还原反应，完全反应后，测得溶液中 NaClO 与 $NaClO_3$ 的物质的量之比为 4:1，则溶液中 NaCl 与 NaClO 的物质的量之比为　(　　)
   (A) 1:1　(B) 5:1　(C) 9:4　(D) 11:2
6. 今有甲、乙、丙三瓶新制氯水，物质的量浓度均为0.1 mol/L。如果在甲瓶中加入少量的 $NaHCO_3$ 晶体(m mol)，在乙瓶中加入少量的 $NaHSO_3$ 晶体(m mol)，丙瓶不变。片刻后，甲、乙、丙三瓶溶液中 HClO 的物质的量的浓度大小关系是(溶液体积变化忽略不计)　(　　)
   (A) 甲 > 丙 > 乙　(B) 甲 > 乙 > 丙　(C) 丙 > 甲 = 乙　(D) 乙 > 丙 > 甲
7. 碘化银可用于人工降雨，下列关于人工降雨中碘化银的功能叙述正确的是　(　　)
   (A) 碘化银进入冷云后，云内温度下降，有利于大气中水蒸气的凝聚

(B) 碘化银吸湿性很强,可促使云滴增大而下降

(C) 碘化银在云中水解,使水滴增大而下降

(D) 碘化银晶体中,碘与银之间距离为 280 pm,与冰中两个相邻氧原子的距离 276 pm 很接近,起了"假冰晶"的作用,水蒸气凝结在这些粒子上形成无数冰晶,使冰晶增大而降下

8. 已知粗碘中含有 ICl 和 IBr,它们的性质与卤素单质的性质相似。用升华法提纯碘时,为了将这些杂质除去可加入适量的有关物质进行预处理,加入的物质是下列中的 (　　)

(A) 碘　(B) 液氯　(C) 氟化钾　(D) 碘化钾

9. F_2 是氧化性最强的非金属单质,在加热条件下,物质的量相等的 F_2 跟烧碱完全反应,生成 NaF、H_2O 和另一种气体,该气体是下列中的 (　　)

(A) H_2　(B) HF　(C) OF_2　(D) O_2

10. 现有某溶液 5 mL,其中 Ag^+ 的物质的量浓度为 0.1 mol/L,加入等物质的量的某种碱金属盐,待完全沉淀后,经过滤、干燥,称得沉淀质量为 0.013 g,则此沉淀为 (　　)

(A) LiCl　(B) LiF　(C) AgF　(D) AgCl

11. 近年来,市场上销售的加碘食盐,是在 NaCl 中加入下列少量的 (　　)

(A) I_2　(B) KI　(C) KIO_3　(D) $NaClO_3$

12. 在一定条件下,RO_3^- 与 R^- 发生如下反应:$RO_3^- + 5R^- + 6H^+ = 3R_2 + 3H_2O$,下列关于 R 元素的叙述,正确的是 (　　)

(A) R 位于 VA 族　(B) R 的氢化物的水溶液属于强酸

(C) RO_3^- 中 R 只能被还原　(D) R_2 在常温常压下一定是气体

13. 元素 X 能分别跟 B、N、O 形成二元化合物,在这些二元化合物中各元素的质量分数分别是:B:16.2%;N:19.7%;O:29.7%。它们的相对分子质量分别为 54、58、和 71(未按顺序),则下列说法正确的是 (　　)

(A) X 可能是氟元素　(B) X 可能是金属元素

(C) X 可能是氢元素　(D) 仅依据上述条件还不能确定

14. 长期以来,人们一直认为氟的含氧酸不可能存在,但是自 1971 年两位美国科学家斯图查尔和阿佩里曼成功地合成次氟酸后,这种观点强烈地动摇了。他们在 0℃以下将氟从细冰上面通过,得到了毫克量的次氟酸。已知次氟酸的分子组成与次氯酸相似,且次氟酸与热水剧烈反应,生成既有氧化性又有还原性的物质的溶液。则下列说法中不正确的是 (　　)

(A) 次氟酸分子中原子间以共价键相结合

(B) 次氟酸分解会产生氟气

(C) 次氟酸与热水反应可能有 H_2O_2 生成

(D) 次氟酸的酸性可能比次氯酸强

15. 被誉为"太空金属"的钛在室温下不跟水、稀硫酸、稀盐酸和硝酸发生作用,但很容易溶于氢氟酸,这是因为 (　　)

(A) 氢氟酸的酸性强

(B) 氢氟酸的氧化性强

(C) 钛离子和氟离子形成离子化合物

(D) 钛离子跟氟离子形成可溶性的络离子

16. 下列高氯酸盐中,受热或撞击能发生强烈爆炸的是　(　)

(A) NH_4ClO_4　(B) $Mg(ClO_4)_2$　(C) $Fe(ClO_4)_2$　(D) $NaClO_4$

17. 1999 年诺贝尔奖获得者艾哈迈德·泽维尔研究了氰化碘的分解反应 $2ICN = I_2 + (CN)_2$,他发现此反应在 200 飞秒(1 飞秒 = 10^{-15}秒)内完成,氰气称为拟卤素,则下列有关 ICN 的叙述正确的是　(　)

(A) ICN 是原子晶体　(B) ICN 能与 NaOH 溶液反应

(C) ICN 是共价化合物　(D) ICN 在常温常压下一定是气体

18. 把氯气通入硝酸银溶液中,可生成白色沉淀,所发生的反应可表示为　(　)

(A) $Cl_2 + Ag^+ = AgCl\downarrow + Cl^-$

(B) $Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow$

(C) $Cl_2 + Ag^+ + H_2O = AgCl\downarrow + 2H^+ + ClO^-$

(D) $Cl_2 + Ag^+ + H_2O = AgCl\downarrow + H^+ + HClO$

19. 一些发达地区,夏季喷洒马路的水中常含有下列溶液中的　(　)

(A) 食盐　(B) 福尔马林　(C) 氯化钙　(D) 碳酸钠

20. 下列反应的离子方程式中,正确的是　(　)

(A) 向小苏打溶液中,加入过量的氢氧化钡溶液

$2HCO_3^- + Ba^{2+} + 2OH^- = BaCO_3\downarrow + CO_3^{2-} + 2H_2O$

(B) 氯气通入热的氢氧化钠溶液中

$3Cl_2 + 6OH^- = 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$

(C) 向 10 mL 0.1 mol/L 的溴化亚铁溶液中,滴加几滴稀氯水

$2Fe^{2+} + 4Br^- + 3Cl_2 = 2Fe^{3+} + 2Br_2 + 6Cl^-$

(D) 在潮湿的空气中,久置淀粉 KI 试纸变蓝

$O_2 + 4I^- + 2H_2O = 4OH^- + 2I_2$

21. 工业上从海水中制取溴的方法是在 383 K 时,将氯气通入 pH = 3.5 的海水中,使氯气氧化溴离子而得到单质溴。置换出的溴用空气吹出,并吸收在碳酸钠溶液中,溴发生歧化反应生成溴化物和溴酸盐。当用硫酸酸化溶液时溴又从溶液中析出。试写出制溴过程中有关反应的化学方程式。

22. 通过查阅周期表中元素性质的变化趋势,推出下列关于砹(At 原子)问题的合理答案:

(1) 由 KAt 的水溶液制备 At_2 的化学方程式________________;

(2) 若将浓硫酸加到 At_2 上,估计发生反应的化学方程式是____________;

(3) 写出一种不溶性砹化合物的化学式____________。At_2 是否溶于 CCl_4?

23. 2000 年 5 月底 6 月初,各地报刊纷纷转载了不要将不同品牌洁污剂混合使用的警告。据报道,在全国各地发生了多起混合洁污剂发生氯气中毒的事件。根据你的化学知

识作出如下判断(这一判断的正确性有待证明):当事人使用的液态洁污剂之一必定含氯,最可能的存在形式是①_______和②_______,当另一种具有③_______(性质)的液态洁污剂与之混合,可能发生如下反应而产生氯气④______________。

24. 氯、溴、碘属于元素周期表ⅦA族元素。人们很早就知道了高氯酸和高碘酸及其盐,但无论用什么方法都得不到 +7 价溴的化合物。因此,在很长一个历史时期中人们认为溴不会表现 +7 价。1968 年人们用刚问世的氙氟化物 XeF_2 和 $HBrO_3$ 反应,首次获得了 BrO_4^- 离子,随后用 XeF_2 和 KOH、$KBrO_3$ 的水溶液反应,得到了很纯的 $KBrO_4$ 晶体。

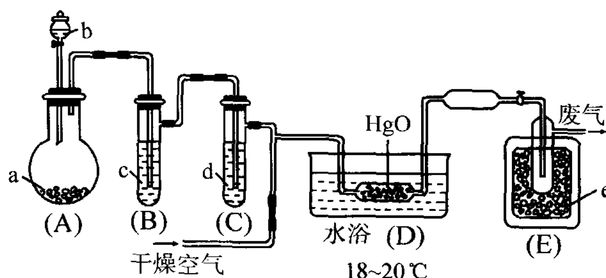
(1) 已知 XeF_2 跟水反应放出氧气和氙气,氟以化合态留在水溶液里,写出化学方程式。

(2) 写出上述在碱性水溶液中得到 $KBrO_4$ 的配平化学方程式。

(3) 根据上述的信息指出高溴酸根的稳定性和溶液的 pH 的关系。

25. 在合成氨工业中,用 I_2O_5 来定量测定 CO 的含量,其反应方程式为①____________;I_2O_4 和 I_4O_9 固体是离子化合物,可看作碘酸盐,其中的碘有两种化合价,用离子化合物形式表示为②______________,③______________。

26. 氧化二氯是棕黄色的刺激性气体,沸点 3.8℃,熔点 -116℃,制备时生成的 Cl_2O 要冷却成固态以便操作和贮存,它与一般有机物接触会发生爆炸,遇水较易溶解(1:100)生成次氯酸溶液。制备少量固态 Cl_2O 可用干燥的 Cl_2 与 HgO 反应,生成 Cl_2O 和 $HgO\cdot HgCl_2$。装置如下图所示:



(1) 写出 Cl_2 与 HgO 反应的化学方程式____________;

(2) 写出所盛药品的化学式:a 是_______,b 是_______;

(3) (B)中所盛液体是_______,其作用是_______;(C)中所盛 d 是_______,其作用是____________;

(4) E 是保温式冷浴,其中应盛的致冷剂是________(干冰、冰水、液态空气、液氨);

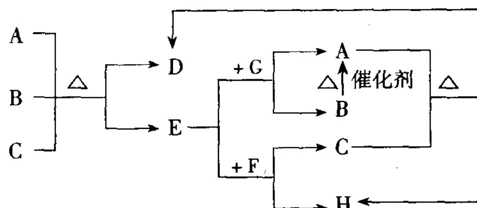
(5) 装置 A、B、C 的连接方式与 D 和 E 有什么显著不同?并叙述理由____________;

(6) D 后活塞封闭时采用高度氯化的凡士林,其原因是____________。

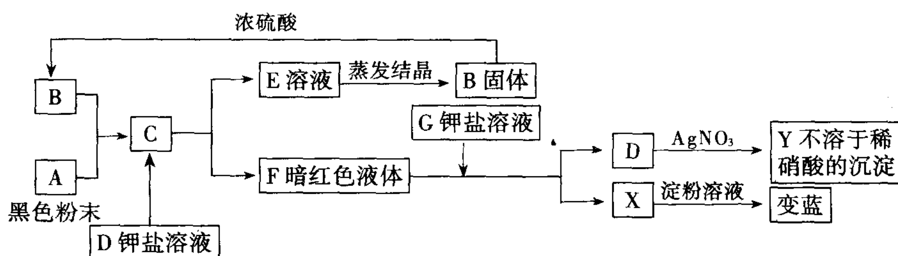
27. 向 KI 水溶液中通入氯气可以观察到如下现象:随着氯气的不断通入,溶液的颜色由无色到红色、黑色,黑色逐渐消失,最后是氯水的颜色。请写出发生变化的相应的离子方程式。如果把 KI 溶液中的水换成 CCl_4,溶液由无色到紫红、红色,最终为黑色沉淀。写出相应的化学方程式。

28. 下图中的每一字母表示一种反应物或生成物(反应时所需的水或生成的水均已略去),

已知 D 是一种盐,焰色反应呈浅紫色,E、F 常温下是气体。试推断 A ~ H 的化学式。



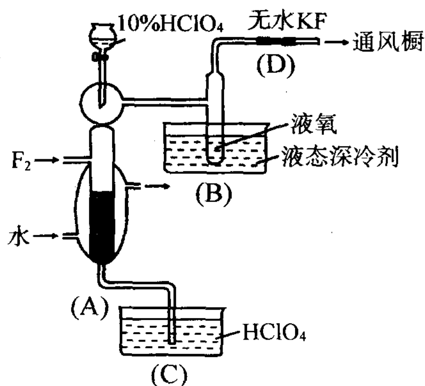
29. 根据下图所示的转化关系及实验现象,推断 A ~ Y 各是什么物质(用化学式表示)。



A____　B____　C____　D____　E____　F____　G____　X____　Y____

30. 用硫酸与氯酸钡作用滤去所生成的沉淀,将滤液减压蒸馏可得到 40% 的氯酸,但未制得更纯的氯酸,因为超过上述浓度,氯酸会发生分解,生成一种比它酸性更强的酸,同时产生可使带火星的木条复燃,还可使湿润的碘化钾淀粉试纸变蓝后又褪色的气体。请写出上述变化的相关化学方程式。

31. 制取氟的氧氯化物 X 可采用特制的耐氟容器,使氟气缓缓地与 10% 的 $HClO_4$ 反应。X 中各元素的质量分数为:Cl 占 34.6%,O 占 46.82%,F 占 18.5%。其实验装置如右图所示。已知有关资料如下:



①无水 KF 易吸收 F_2、HF 和 H_2O;

②X 的熔点为 -167℃,沸点为 -15.9℃,易分解或接触有机物发生爆炸;

③F_2 的沸点为 -188℃,HF 的沸点为 19.54℃,O_2 的沸点为 -183℃。试回答:

(1) X 的分子式是________;

(2) 实验中生成 X 的化学方程式是________;

(3) D 装置的作用是________;

(4) B 中冷却剂选用液氧的理由是________;

(5) A 中填充环状物的作用是________;

(6) 有人用石墨为填充剂,结果无 X 生成。加入石墨导致不能生成 X 的主要原因是

________________。

32. 海带中含有丰富的碘,一般以 I^- 状态存在。可用离子交换法提取海带中的碘,其步骤如下:

(1) 用水浸泡海带,浸出液中含 I^- 和褐藻糖胶。

(2) 用 NaOH 溶液调节浸出液的 pH 至 12 左右,使褐藻糖胶转化为褐藻糖酸钠而呈絮状沉淀析出。静置澄清,用倾析法分出清液。

(3) 用硫酸溶液调节清液的 pH 至 1.5～2,滴入 NaClO 溶液,此时清液变成棕褐色(控制 NaClO 溶液的量,使部分 I^- 氧化为 I_2,生成的 I_2 与 I^- 形成 I_3^-,即 $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$。$I_3^-$ 为棕褐色,它的化学性质与 I_2 基本一样)。写出 NaClO 溶液与 I^- 反应的离子方程式①________。

(4) 将棕褐色的溶液通过氯型碱性阴离子交换树脂(以 $R^+ - Cl^-$ 表示),待溶液全部通过后,树脂呈黑红色,流出液为无色,写出上述交换反应的离子方程式②________。

(5) 从树脂的下端加入适当浓度的 NaOH 溶液,浸没树脂,静置一段时间后,树脂恢复到原来的颜色,放出柱中无色溶液(称 A 液)于烧杯中。此时 A 液中所含的离子有③______,树脂上的离子有④______。所发生的离子方程式是⑤________。

(6) 将 NaCl 溶液加到柱中,浸没树脂,静置一段时间后,慢慢放出无色溶液(B 液)于另一烧杯中。此时 B 液中含有的离子是⑥______,树脂上存在的离子是⑦______。

(7) 往 A 液中滴加硫酸溶液,并不断搅拌,直至棕黑色沉淀不再继续形成为止,静置澄清,此反应的离子方程式是⑧________。

(8) 将 B 液用硫酸酸化后,滴加 $NaNO_2$ 溶液至棕黑色沉淀不再继续形成为止(反应产物中有 N_2),静置澄清。此反应的离子方程式是⑨______。

(9) 合并(7)(8)两步所得沉淀及少量清液,进行离心分离,得到粗碘。把粗碘置于放有浓硫酸的干燥器中干燥。粗碘不宜在烘箱中干燥的原因是⑩________。

33. 当前使用的人造血主要是全氟碳化合物的乳剂,它具有溶解氧能力大($40\ cm^3 O_2/100 cm^3$ 乳剂)、性能稳定、不易挥发、易与水形成稳定的乳剂、无生理毒性等优点,已用于临床。例如 FTPA 中含碳 20.73%、含氟 76.58%、含氮 2.7%,它的最简式即为化学式,且分子的空间构型为三角锥型。则 FTPA 的化学式为①______,结构简式为②______。

34. 将 24.51 g $KClO_3$ 加热后冷却,发现固体生成物的质量和元素组成比均与反应前的 $KClO_3$ 相同。把生成物加水溶解后,滴入过量硝酸银溶液,生成 7.168 g 白色沉淀。

(1) 写出 $KClO_3$ 受热反应的化学方程式。

(2) 在生成物的溶液中,为什么滴加过量硝酸银溶液只能得到 7.168 g 白色沉淀?

35. 在酸性溶液中 IO_3^- 离子被 I^- 离子还原生成碘,在碱性溶液中 IO_3^- 离子不被 I^- 还原,而无论在酸性或碱性溶液中 IO_4^- 都被 I^- 还原。

在酸性溶液中，IO_3^- 离子与 I^- 离子反应的方程式为①__________，IO_4^- 离子与 I^- 反应的离子方程式是②__________；在碱性溶液中，IO_4^- 离子与 I^- 反应的方程式③__________。

现有 1 L 含有 IO_3^- 和 IO_4^- 离子的混合溶液，用移液管取出 25.00 mL 放入锥形瓶中，酸化后加入过量的固体碘化钾，用 0.1 014mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定，消耗 24.65 mL 硫代硫酸钠标准溶液；另取上述混合液 25.00 mL，用碳酸氢钠溶液缓冲到 pH = 8，加入过量的固体碘化钾，用 0.050 20 mol/L 的亚砷酸钠标准溶液滴定，消耗 4.98 mL 亚砷酸钠标准溶液（Na_3AsO_3），第一次滴定的离子方程式为④_______，产物中的含氧阴离子的路易斯结构式为⑤_______；第二次滴定的离子方程式为⑥_______，产物中含氧阴离子的几何构型为⑦_______。在 1 L 原溶液中，IO_3^- 离子的物质的量为⑧_______，IO_4^- 离子的物质的量为⑨_______。

36. 含有农药、染料、酚、氰化物，具有臭味的废水，常用氧化法进行处理。常用的氧化剂有氯类（如液氯、漂白粉、次氯酸钠等）和氧类（如空气、臭氧、过氧化氢、高锰酸钾等）。一个典型实例是用氯氧化法处理含有剧毒的氰化物（含 CN^- 离子）的废水。在碱性条件下（pH = 8.5 ~ 11），氯气可将氰化物中 CN^- 氧化为比它毒性小 1 000 倍的氰酸盐（含 CNO^-）。
    (1) 写出含 CN^- 废水中用氯气氧化，生成氰酸盐时的离子方程式。
    (2) 若在含 CNO^- 废水中再通入氯气可使 CNO^- 转化为无毒的气体等，写出此反应的离子方程式。
    (3) 在用液氯不便的地区，可用漂白粉处理含 CN^- 的废水，若将其氧化为 CNO^-，写出反应的离子方程式。
37. 当前对饮用水进行消毒的一种较好消毒剂为 ClO_2。制备它的一种方法是电解 NaCl 溶液，用电解产物制成 $NaClO_3$，然后用草酸还原 $NaClO_3$ 制得 ClO_2。
    (1) 写出 NaCl 溶液电解反应的化学方程式。
    (2) 写出制备 $NaClO_3$ 反应的化学方程式。
    (3) 写出 $NaClO_3$ 与草酸反应的离子方程式。
    (4) 若电流强度为 1 000 安培，电解 8.0 小时，能制备多少千克 ClO_2?
    (5) 如何分离 ClO_2? 反应后剩余溶液能否再利用?

第二节　氧族元素

氧族元素包括氧（O）、硫（S）、硒（Se）、碲（Te）和钋（Po）5 种元素。氧和硫是典型的非金属，钋为金属。

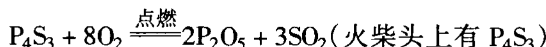
一、氧及其化合物

1. 氧单质——氧气和臭氧

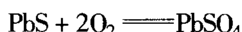
利用空气或某些含氧化合物可制备氧气。工业上主要通过物理方法液化空气，然后分馏得氧气。实验室制备氧气的基本途径之一是用化学方法把 O^{2-} 氧化成 O_2。在实验室

里制备臭氧主要靠紫外光(< 185 nm)照射氧或使氧通过静电放电装置而获得臭氧与氧气的混合物,含臭氧可达 10%。

氧气是无色无臭的气体,在水中的溶解度虽小,但它却是水生动植物在水中赖以生存的基础。氧气是十分活泼的非金属单质,它能与多数金属和非金属直接化合,也能与大多数非金属氢化物反应生成水和非金属单质或非金属的氧化物。氧气和一些硫化物反应时,常生成对应的氧化物或硫酸盐。如:



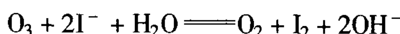
$P_4S_3 + 8O_2 \xlongequal{点燃} 2P_2O_5 + 3SO_2$(火柴头上有 P_4S_3)



$PbS + 2O_2 = PbSO_4$

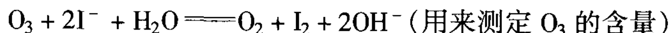
氧气作为氧化剂有广泛的用途,如炼钢工业中的吹氧、切割焊接中的氢氧焰、氧炔焰、航天中的高能燃料等。

臭氧有特殊新鲜的"腥"气味,它的氧化性很强,还原产物通常是 O_2,能使淀粉碘化钾湿润试纸变蓝。

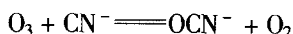


$$O_3 + 2I^- + H_2O = O_2 + I_2 + 2OH^-$$

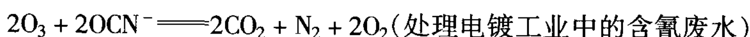
臭氧也具有消毒、漂白功能,用它消毒自来水,可防止生成物二次污染。大气中的臭氧层能阻挡太阳辐射的紫外线,使地球上生物受到保护。



$O_3 + 2I^- + H_2O = O_2 + I_2 + 2OH^-$(用来测定 O_3 的含量)

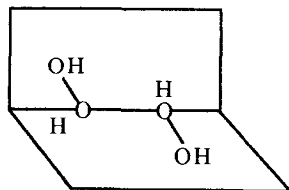


$O_3 + CN^- = OCN^- + O_2$



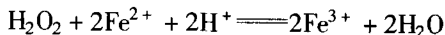
$2O_3 + 2OCN^- = 2CO_2 + N_2 + 2O_2$(处理电镀工业中的含氰废水)

2. 过氧化氢

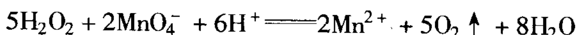


纯过氧化氢是一种淡蓝色的黏稠液体,由于它不稳定,无实用价值。H_2O_2 的分子结构如右图,它的分子结构决定着它有很强的极性。H_2O_2 分子之间也发生强烈的缔合作用,比冰缔合程度大,其沸点(423 K)比水高。H_2O_2 水溶液称为双氧水,3%的双氧水有消毒杀菌作用。

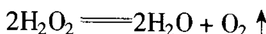
H_2O_2 中氧的氧化数为 -1,过氧化氢的特征化学性质是氧化性和不稳定性,在一定条件下也可表现出还原性,它还是一种稍比水强的弱酸。如:



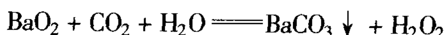
$H_2O_2 + 2Fe^{2+} + 2H^+ = 2Fe^{3+} + 2H_2O$



$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$



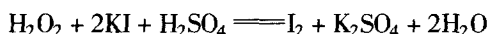
$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2\uparrow$



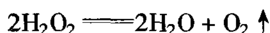
$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3\downarrow + H_2O_2$

【例 2-8】 碘化钾和硫酸的溶液中加入过氧化氢,放出大量不溶于水的无色气体,同时,溶液呈棕红色,能使淀粉变蓝。试根据这一现象写出有关的化学方程式。

【解析】 从题给信息可看出,无色气体是 O_2,使淀粉变蓝的物质是 I_2。碘元素从 -1 价转变为 0 价,氧元素从 -1 价转化为 0 价,化合价都是升高。稀溶液中,SO_4^{2-} 显然不具氧化性,那氧化剂是什么物质呢?这是解决问题的关键。该反应的正确解释是:H_2O_2 在酸性溶液中氧化 I^-,H_2O_2 中氧元素得到电子转化为 H_2O,I^- 失电子转化为 I_2;氧气来源于 H_2O_2 自身在该溶液中的分解。上述两反应同时发生:



$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 \xlongequal{} I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$



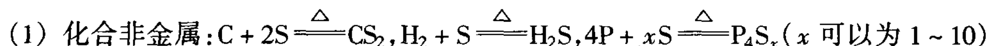
$2H_2O_2 \xlongequal{} 2H_2O + O_2\uparrow$

二、硫及其化合物

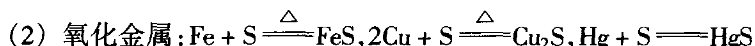
1．单质硫

单质硫是黄色固体，难溶于水，易溶于二硫化碳，单质硫是由 S_8 分子形成的分子晶体。固态硫最常见的单质有斜方硫（又叫菱形硫）和单斜硫，它们互为同素异形体。

硫单质氧化性比氧弱，还原性比氧强。当硫与氢、磷、碳、硅、金属单质反应时，表现出氧化性，如果是变价金属与硫作用时，生成低价金属硫化物。除汞外，反应时都要加热。



（1）化合非金属：$C + 2S \xlongequal{\triangle} CS_2$，$H_2 + S \xlongequal{\triangle} H_2S$，$4P + xS \xlongequal{\triangle} P_4S_x$（$x$ 可以为 1～10）



（2）氧化金属：$Fe + S \xlongequal{\triangle} FeS$，$2Cu + S \xlongequal{\triangle} Cu_2S$，$Hg + S \xlongequal{} HgS$

（3）氧化盐：$Na_2SO_3 + S \xlongequal{\triangle} Na_2S_2O_3$，$NaCN + S \xlongequal{\triangle} NaSCN$。硫单质可以溶于水溶性硫化物的水溶液中，生成多硫化物，如 $Na_2S + (x-1)S \xlongequal{} Na_2S_x$。多硫化物有一定的氧化性，类似于过氧化物，如 $SnS + Na_2S_2 \xlongequal{} Na_2SnS_3$

（4）氧化反应：硫能被氧气、卤素、氧化性酸及其盐所氧化。如 $S + F_2 \longrightarrow SF_n$（$n$ 为 2、4、6），$S + Cl_2 \longrightarrow SCl_2$（或 S_2Cl_2、SCl_4），$S + 2HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 2NO\uparrow$，$2KClO_3 + 3S \xlongequal{\triangle} 2KCl + 3SO_2\uparrow$

（5）在强碱性溶液中加热歧化：$3S + 6NaOH \xlongequal{\triangle} 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$。石灰硫合剂作为一种农药，就基于这一反应原理。$3Ca(OH)_2 + (2x+2)S \xlongequal{\triangle} 2CaS_x + CaS_2O_3 + 3H_2O$。生成的多硫化钙有杀虫作用。石灰硫黄合剂是由硫黄粉、石灰和水按一定比例混合煮沸而成。

【例 2-9】 用 Na_2SO_3 和 S 粉在水溶液中加热反应，可以制得 $Na_2S_2O_3$。10℃和 70℃时，$Na_2S_2O_3$ 在 100 g 水中的溶解度分别为 60.0 g 和 212 g。常温下，从溶液中析出的晶体是 $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$。$Na_2S_2O_3$ 在酸性溶液中立即完全分解：$Na_2S_2O_3 + 2HCl \xlongequal{} S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O + 2NaCl$。现取 15.1 g Na_2SO_3 溶于 80.0 mL 水，另取 5.00 g 硫粉，用少许乙醇润湿后，加到上述溶液中。用小火加热微沸，反应一小时后过滤。滤液在 100℃蒸发、浓缩、冷却至 10℃后析出 $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$ 晶体。

（1）若加入的硫粉不用乙醇润湿，则对反应的影响是　　　　（　　）

（A）会降低反应速率　　　　（B）需要提高反应温度

（C）将增大反应体系的 pH　　　　（D）会减少产量

（2）反应 1 小时后过滤的目的是__________。

（3）滤液中除 $Na_2S_2O_3$ 和可能未反应的 Na_2SO_3 外，最可能存在的无机杂质是________，它是由________产生的。如果滤液中该杂质的含量不是太低，其检验方法是________________________。

（4）设 Na_2SO_3 跟硫粉完全反应，当将滤液蒸发浓缩后，冷却到 70℃，溶液体积约

90 mL,该溶液是否达到饱和？通过计算说明。

(5) 若要计算 100℃下将溶液蒸发至体积为 30 mL,再冷却到 10℃时所能得到的 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 的质量。你认为 ( )

(A) 前面提供的数据已经足够了

(B) 还需要提供 100℃时溶液的密度(1.14 g/cm³)

(C) 还需要提供结晶剩余溶液的体积(10.0 mL)

(6) 根据第(5)小题选择,计算从 10℃ 30 mL 溶液中结晶出的 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 质量。

【解析】 对于反应: $S + Na_2SO_3 \xlongequal{} Na_2S_2O_3$,硫粉和 Na_2SO_3 溶液作为反应物,S 不溶于水,反应物处于两相,接触困难。如果 S 用酒精润湿,S 微溶于酒精,酒精与水互溶,有利于硫粉与 Na_2SO_3 接触,反应较快,单位时间内有利于增加产量。对于未反应完的硫粉用过滤的方法除去。Na_2SO_3 溶液具有还原性,能被氧化为 SO_4^{2-},检验时主要排除 CO_3^{2-}、PO_4^{3-}、SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$ 等杂质离子的干扰,故用盐酸先酸化后再加 $BaCl_2$ 溶液检验。给出溶解度数值。依据题意要求讨论沉淀析出与否较为简单。

答:(1) A、D (2) 除去过量的硫粉 (3) Na_2SO_4,由 Na_2SO_3 被空气中氧气氧化而来。取少量溶液用盐酸酸化,过滤除去硫后再用 $BaCl_2$ 溶液检验。

(4) $S \sim Na_2SO_3$ 硫过量,则生成 $Na_2S_2O_3$ 的质量为 $\frac{15.1}{126} \times 158 = 18.9(g)$

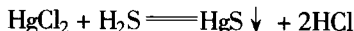
70℃时 $Na_2S_2O_3$ 饱和溶液中 $Na_2S_2O_3$ 的质量为: $980 \times 1.17 \times \frac{212}{312} = 71.55$,远未达到饱和。

(5) B (6) 100℃ 30 mL 溶液的密度为 1.14 g/mL,即溶液质量为 34.2 g。设冷却 10℃时析出晶体 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 中溶质为 x,则 10℃溶液中溶质为:

$$\frac{18.9 - \frac{158x}{248}}{34.2 - x} = \frac{60.0}{160.0} \qquad x = 23.2\,g,即结晶析出\ Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O\ 23.3\,g。$$

2. 硫化氢与硫化物

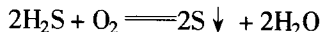
(1) 硫化氢和氢硫酸。硫化氢是具有臭鸡蛋气味的有毒气体,溶于水(1∶2.6)成氢硫酸,因含 -2 价硫而具强还原性。H_2S 燃烧火焰呈蓝色。氢硫酸易被氧化,放置不久就与溶解的氧作用而浑浊。氢硫酸是弱酸,它与 NaCl、$FeSO_4$ 等强酸盐不发生复分解反应,但却与 Cu^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Ag^+ 的强酸盐溶液发生复分解反应,析出相应硫化物沉淀。



$$HgCl_2 + H_2S \xlongequal{} HgS\downarrow + 2HCl$$

这似乎违反"强酸制弱酸"的规律,实为生成的 CuS、HgS、PbS、Ag_2S 沉淀难溶于稀强酸的缘故。

此外 H_2S 也是强还原剂,较弱的氧化剂 I_2 就可将它氧化成 S 而使溶液变浑浊:



$$2H_2S + O_2 \xlongequal{} 2S\downarrow + 2H_2O$$

【例 2-10】 将硫化氢和氧气组成的混合气体通入 220℃的密闭容器中,用电火花点燃,反应完毕再恢复到 220℃,测得此时密闭容器中气体压强比开始时减少了 28.6%。

(1) 通过压强变化推断出容器中可能发生的化学反应方程式。

(2) 求原混合气体中硫化氢的体积分数 ϕ。

【解析】 (1) 硫化氢与氧气混合在一起,点燃发生化学变化,因两者的量不同或条件不同,有三种可能情况:一是不完全燃烧,二是充分燃烧,三是硫化氢有剩余,高温分解,

可能发生的反应有:	前后体积差	压强变化
①$2H_2S + O_2 \xlongequal{} 2S + 2H_2O$	1	$1/3 \times 100\% = 33.3\%$
②$2H_2S + 3O_2 \xlongequal{} 2SO_2 + 2H_2O$	1	$1/5 \times 100\% = 20\%$
③$H_2S \xlongequal{} H_2 + S$	0	0

根据题给条件 28.6%知,反应可能是①和②,或①和③两种情况。

(2) 如果按①和②两个化学方程式进行,由方程式知:

H 原子守恒:$n(H_2S) = n(H_2O)$;O 原子守恒:$2n(O_2) = 2n(H_2O) + n(SO_2)$

设 H_2S 为 $x$mol,O_2 为 $y$mol,则 $n(SO_2) = (y - 0.5x)$mol

则反应后气体总物质的量为:$x + (y - 0.5x) = y + 0.5x$(mol),则有:

$$\frac{p}{(1 - 28.6\%)p} = \frac{x + y}{y + 0.5x} \quad 解得\ y = 0.75x$$

$$\phi(H_2S) = \frac{x}{x + y} \times 100\% = \frac{x}{x + 0.75x} \times 100\% = 57.1\%$$

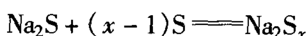
如果按①和③两化学式进行,则由 H 原子守恒知

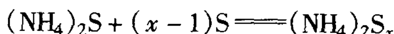
$n(H_2O) + n(H_2) = n(H_2S) = x$

$$\frac{p}{(1 - 28.6\%)p} = \frac{x + y}{x} \quad 解得\ y = 0.4x$$

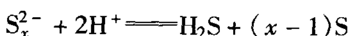
$$\phi(H_2S) = \frac{x}{x + y} \times 100\% = \frac{x}{x + 0.4x} \times 100\% = 71.4\%$$

(2) 硫化物和多硫化物。在硫化物中绝大多数是金属硫化物,而金属硫化物大多数是有颜色的、不溶于水的固体,如 ZnS(白色)、FeS(黑色)、CdS(黄色)等。只有碱金属的硫化物易溶,碱土金属硫化物微溶。硫化钠或硫化铵溶液能与单质硫(与碘化钾溶液能够溶解单质碘一样)生成多硫化物。


$Na_2S + (x - 1)S \xlongequal{} Na_2S_x$


$(NH_4)_2S + (x - 1)S \xlongequal{} (NH_4)_2S_x$

多硫化物溶液一般显黄色,随 x 的增加,由黄色、橙色而至红色。多硫化物在酸性溶液中很不稳定。

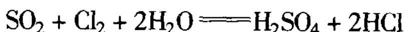

$S_x^{2-} + 2H^+ \xlongequal{} H_2S + (x - 1)S$

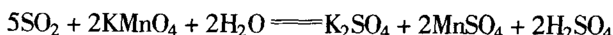
它还具有氧化性,并能发生歧化反应

$SnS + Na_2S_2 \xlongequal{} Na_2SnS_3$ (硫代锡酸钠)

3．硫的含氧化合物

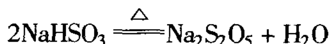
(1) 二氧化硫、亚硫酸和亚硫酸盐。二氧化硫是无色气体,有强烈的刺激性气味。常压下易液化。液态的二氧化硫是一种良好的溶剂,也能像水那样,发生自偶电离。二氧化硫是一种酸酐,且具有氧化性和还原性,但以还原性为主。如:

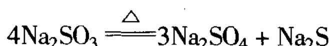

$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O \xlongequal{} H_2SO_4 + 2HCl$


$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \xlongequal{} K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$

二氧化硫常用来消毒杀菌和漂白。它是主要的大气污染物之一。

二氧化硫溶于水生成亚硫酸。亚硫酸仅存在于溶液中，它是二元中强酸，是强还原剂，也有氧化性。亚硫酸盐有酸式盐 $MHSO_3$ 和正盐 M_2SO_3（M 代表一价金属）。亚硫酸盐易被氧气氧化。受热时发生下列反应：

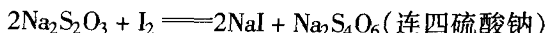

$$2NaHSO_3 \xlongequal{\triangle} Na_2S_2O_5 + H_2O$$


$$4Na_2SO_3 \xlongequal{\triangle} 3Na_2SO_4 + Na_2S$$

（2）三氧化硫、硫酸、硫酸盐。三氧化硫是无色易挥发的固体，极易溶于水并生成硫酸，也能溶于浓硫酸制得“发烟”硫酸。硫酸为二元强酸，稀硫酸能很典型地体现出酸的通性，浓硫酸还具有吸水性、脱水性、氧化性、腐蚀性以及不挥发性。硫酸能生成两类盐：正盐和酸式盐。硫酸盐一般容易溶于水，但 $CaSO_4$、$BaSO_4$、$PbSO_4$ 的溶解度较小。在酸式盐中，钠、钾能形成稳定的固态盐，易溶于水且因 HSO_4^- 而显酸性，在某些场合可代替硫酸，如与 NaCl 共热逸出 HCl；热熔的 $NaHSO_4$ 有氧化性，可除去玻璃仪器内洗不掉的炭迹。

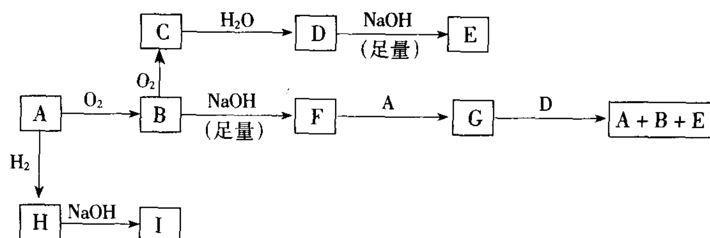
硫酸是一种重要的化工基本原料，常用硫酸的年产量来衡量一个国家的化工生产能力。许多硫酸盐有很重要的用途，如：$Al_2(SO_4)_3$ 是净水剂、造纸填充剂和媒染剂；$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 是消毒剂和农药；$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 是农药和治疗贫血的药剂，也是制造蓝黑墨水的原料；芒硝 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 是重要化工原料等。

(3)其他重要的化合物。$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 俗称海波或大苏打。将硫粉溶于沸腾的亚硫酸钠碱性溶液可制得 $Na_2S_2O_3$，$Na_2S_2O_3$ 在酸性溶液中会分解释放出 SO_2 和 S。$Na_2S_2O_3$ 还具有还原性和络合性，如：


$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6\text{（连四硫酸钠）}$$

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

【例 2－11】 已知 A～I 物质间的某些反应关系如下图所示：

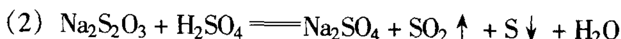


反应所需试剂均为过量，产物中水已略去，试回答下列问题：

（1）A～I 各为何物？

（2）写出 G 和 D 反应的化学方程式。

【解析】 由于 H 能和 NaOH 反应，可推知 H 为酸；B 能与 NaOH 反应，D 也能与 NaOH 反应，可知 B、D 显酸性。A 既能与 O_2 反应，又能和 H_2 反应生成 H。据此推断，A 是 S，F 为 Na_2SO_3，F 和 S 反应得 $Na_2S_2O_3$，后者和 H_2SO_4(D)反应得 Na_2SO_4(E)、SO_2(B)。进一步推断，可得 H 为 H_2S，I 为 Na_2S。


（2）$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$

【例 2－12】 在 NaOH 的热溶液中加入足量的硫粉，发生反应生成 SO_3^{2-} 和 S^{2-}；生成

物继续跟硫作用生成 S_x^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$，过滤除去过量的硫，向滤液中加入一定量 NaOH 溶液后再通入足量的 SO_2，SO_2 跟 S_x^{2-} 反应完毕完全转化为 $S_2O_3^{2-}$。

(1) 写出以上各步反应的离子方程式。

(2) 若有 $a$mol 硫经上述转化后，最终完全生成 $Na_2S_2O_3$，问需要多少 SO_2 和 NaOH 物质的量？

(3) 若原热溶液 NaOH 中含 6 mol NaOH，则上述 $a$mol 硫的转化过程中生成的产物 Na_2S_x 中的 x 值是多少？

【解析】 (1) ①$3S + 6OH^- = 2S^{2-} + SO_3^{2-} + 3H_2O$

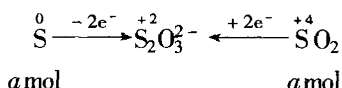
②$S^{2-} + (x-1)S = S_x^{2-}$　　③$SO_3^{2-} + S = S_2O_3^{2-}$

④$2S_x^{2-} + (2x+2)SO_2 + (4x-2)OH^- = (2x+1)S_2O_3^{2-} + (2x-1)H_2O$

(2) 从氧化还原电子得失关系看，电子得失均在硫元素之间进行。

从 S→SO_2，失电子；从 SO_2→$S_2O_3^{2-}$，得电子。

所以 a mol S 完全转化为 $S_2O_3^{2-}$ 所失电子数与 SO_2 转化为 $S_2O_3^{2-}$ 所得电子数相等，即：



由 Na^+ 守恒，$a$mol S 完全转为 $Na_2S_2O_3$ 需 $a$mol SO_2 和 $2a$mol NaOH。

(3) 原热碱溶液中含 6 mol NaOH，则反应①中消耗 $3a$mol S。根据反应①②③，有 $3 + 2(x-1) + 1 = a$，所以 $x = a/2 - 1$。

4. 重要的硒、碲化合物

二氧化硒(SeO_2)是无色晶体，溶于水成酸性溶液，并能得到 H_2SeO_3 晶体。SeO_2 是中等强度的氧化剂，其氧化性比 SO_2 强。$SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = Se + 2H_2SO_4$

硒有两种含氧酸：亚硒酸(H_2SeO_3)和硒酸(H_2SeO_4)，均是无色固体。亚硒酸及其盐均为中等强度的氧化剂，其还原产物为单质硒。硒酸与硫酸一样，也是二元强酸，但强度不及硫酸，氧化性强于硫酸，它能把氯化物氧化成氯气：$SeO_4^{2-} + 2Cl^- + 4H^+ = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$

碲也有两种酸：亚碲酸(H_2TeO_3)和碲酸(H_6TeO_6)，碲酸是一种弱酸，氧化性比硫酸强，在稀 H_2SO_4 介质中，碲酸可把 HBr 和 HI 氧化成 Br_2、I_2。

训练题

1. 过氧化氢俗称双氧水，它是一种液体，易分解为水和氧气，常作氧化剂、漂白剂和消毒剂。为贮存、运输、使用的方便，工业上常将 H_2O_2 转化为固态的过碳酸钠晶体(其化学式为 $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$)，该晶体具有 Na_2CO_3 和 H_2O_2 的双重性质。下列物质不会使过碳酸钠晶体失效的是　(　　)

(A) MnO_2　(B) H_2S　(C) 稀盐酸　(D) $NaHCO_3$

2. 将 H_2S 和 O_2 的混合气体在 120℃的温度下装入密闭容器中，在高温下使之燃烧。已知全部 H_2S 和 O_2 都参加了反应，反应后容器内恢复到 120℃时，测得压强为反应前的

3/4,则原混合气体中 H_2S 与 O_2 的物质的量之比为 ( )

(A) 1:1 (B) 1:2 (C) 1:3 (D) 3:2

3. 向下列溶液中分别通入 H_2S 气体后,看不到明显现象的是 ( )

(A) 溴水 (B) $BaCl_2$ (C) $CuCl_2$ (D) $FeSO_4$

4. 将 SO_2 通入 $BaCl_2$ 溶液至饱和无沉淀,再通入另一种不会生成沉淀的气体是 ( )

(A) Cl_2 (B) CO_2 (C) NH_3 (D) H_2S

5. 向一定量的 Na_2S 与 $Na_2S_2O_3$ 固体混合物中加入适量的稀硫酸,恰好完全反应,得到 $a$mol 的沉淀和 $b$mol 的气体,下列关于物质的量的分析错误的是 ( )

(A) 还原剂的物质的量可能为$\frac{a}{2}$mol,氧化剂的物质的量可能为$\left(b+\frac{a}{4}\right)$mol

(B) 硫化钠物质的量可能为$\left(b+\frac{a}{2}\right)$mol

(C) 硫代硫酸钠物质的量可能为$\left(\frac{a}{4}+\frac{3b}{4}\right)$mol

(D) 消耗硫酸的物质的量可能为$\left(b+\frac{3a}{4}\right)$mol

6. 工业上从含硒的废料中提取硒的方法之一是:用硫酸和硝酸处理废料,获得亚硒酸和少量硒酸,再与盐酸共热,硒酸转化为亚硒酸($2HCl+H_2SeO_4 = H_2SeO_3+Cl_2+H_2O$),通 SO_2 于亚硒酸溶液中,有单质硒析出。据此,下列说法正确的是 ( )

(A) H_2SeO_4 氧化性弱于 Cl_2 (B) 亚硒酸氧化性强于亚硫酸

(C) SeO_2 还原性强于 SO_2 (D) 析出 1 molSe,需 H_2SeO_3、SO_2、H_2O 各 1 mol

7. 为方便某些化学计算,有人将 98% 的浓硫酸表示成下列形式,其中合理的是 ( )

(A) $H_2SO_4\cdot 1/9H_2O$ (B) $SO_3\cdot 10/9H_2O$ (C) $H_2SO_4\cdot SO_3$ (D) $H_2SO_4\cdot H_2O$

8. 将已污染的空气通入某溶液,测其导电性的变化,能获得某种污染气体的含量。如果把含 H_2S 的空气通入 $CuSO_4$ 溶液,导电性稍有变化但溶液吸收 H_2S 的容量大;若用溴水,则吸收容量不大而导电性变化很大。现要测量空气中的含氯量,并兼顾容量和导电性变化的灵敏度,最理想的吸收溶液是 ( )

(A) NaOH 溶液 (B) 蒸馏水 (C) Na_2SO_3 溶液 (D) KI 溶液

9. 下列物质的溶液在空气中放置,开始一段时间内溶液 pH 下降的是(不考虑溶液挥发) ( )

①H_2S ②浓 H_2SO_4 ③Na_2SO_3 ④$Ca(OH)_2$ ⑤氯水 ⑥Na_2SO_3

(A) ①②④ (B) ②④⑤⑥ (C) ②⑤⑥ (D) ①②④⑤

10. SO_3 和 H_2S 两种气体共 5 mol 混合反应后,测知氧化产物比还原产物多 32 g,则 SO_2 与 H_2S 的物质的量之比为 ( )

(A) 1:2 (B) 2:1 (C) 1:4 (D) 3:2

11. 多硫化钠 Na_2S_x($x\geqslant 2$)在结构上与 Na_2O_2、FeS_2、CaC_2 等相似。Na_2S_x 在碱性溶液中可被 NaClO 氧化为 Na_2SO_4,而 NaClO 被还原为 NaCl,反应中 Na_2S_x 与 NaClO 的物质的量之比为 1:16,则 x 的值为 ( )

(A) 5 (B) 4 (C) 3 (D) 2

12. 下列生成 $Na_2S_2O_3$ 的反应中不可能实现的是　（　　）

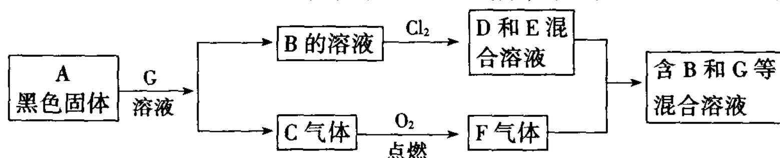
(A) $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$

(B) $3Na_2SO_4 + 4S + H_2O = 3Na_2S_2O_3 + H_2SO_4$

(C) $4SO_2 + 2H_2S + 6NaOH = 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O$

(D) $2Na_2S + Na_2CO_3 + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$

13. 由常见元素组成的化合物 A、B、C、D、E、F、G 有如图所示的关系，其中 C、F、G 是无色的，D 是氯化物。在 E 的纯溶液中通入 F 气体，有阴离子 B 和 G 生成。

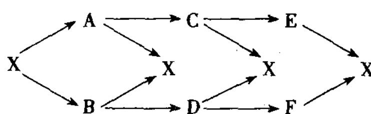


(1) 写出下列物质的化学式：A ________，B ________，C ________，G ________。

(2) 写出将 F 通入 D 和 E 的混合溶液中所发生的离子方程式________________。

(3) D 的溶液中通入 C 气体则产生浅黄色浑浊，写出该反应的离子方程式________________。

14. 现有右图的转化关系：图中 X 为单质，A→F 都是化合物，A 和 B、C 和 D、E 和 F 之间在一定条件下相互作用又重新生成 X。C、E 的焰色反应为黄色；D、F 的焰色反应为浅紫色（透过蓝色钴玻璃）。又 C、D 与碱均会发生反应。



(1) 写出 A、B 的化学式。

(2) 写出 E 与 F 在一定条件下反应生成 X 的化学方程式。

(3) 写出 C 在一定条件下生成 E 的离子方程式。

15. 分析化学上常用硫代硫酸钠与单质碘反应来进行元素分析。硫代硫酸根（$S_2O_3^{2-}$）离子与 I_2 分子之间的反应进行得迅速、完全，但必须在中性或弱酸性溶液中进行。因为在碱性溶液中 I_2 会发生反应，其反应的离子方程式是①________________，而且 I_2 与 $S_2O_3^{2-}$ 也将会发生副反应，其反应的离子方程式是②________________。若在强酸性溶液中，$Na_2S_2O_3$ 会发生分解反应，其离子方程式为③________________，同时 I^- 离子容易与空气发生反应，其反应的离子方程式为④________________。在用碘量法测定时，为防止碘的挥发，在实验中首先应该采取的措施是⑤____________。

16. 由短周期元素组成的常见离子，它们组成 A、B、C、D 四种物质，分别溶于水。已知：①A、C 的焰色反应呈黄色。②取 A、B 溶液，分别加入 $BaCl_2$ 溶液，均生成白色沉淀，再加入稀 HNO_3，A 中沉淀溶解，并产生能使澄清石灰水变浑浊的无色、无臭味的气体，而 B 中无变化。③在 D 的稀溶液中加入 $AgNO_3$ 溶液和稀硝酸，有白色沉淀生成。④在 D 溶液中滴加 C 溶液，生成白色沉淀，继续滴入 C，白色沉淀消失。⑤A、B、C 溶液的物质的量浓度相等，当 A、B 溶液以体积比 1:2 混合时，生成无色气体；B、C 溶液以体积比 1:2 混合时，也生成无色气体，此气体能使湿润的红色石蕊变蓝色；如果均以体积比 1:1 混合时，两者都不生成气体。

(1) 分别写出 A、B、C、D 的化学式。

(2) 写出 D 溶液中不断地滴入 C 溶液发生的离子方程式。

17. 非金属的气态化合物 X,在不同条件下能被地壳中含量最多的元素单质氧化,可得到该非金属的另一种气态化合物 Y,也可得到该非金属的单质 Z。Y 跟空气在催化剂作用下生成最高价态的该非金属氧化物 Q。Q 的水化物是强酸 R。用浓的 R 与 Z 共热生成水和 Y。X、Y 混合有 Z 生成。又知该非金属原子核内的质子数与中子数相等。则:

(1) 写出化学式:X ________,Y ________,Z ________,Q ________,R ________。

(2) 写出化学方程式:①X 与 Y 的反应____________________,②浓 R 与 Z 共热____________________。

(3) X 通入浓氯水不出现沉淀,却得到 R 和另一种强酸,写出离子方程式____________________。

(4) X 水溶液久置空气中的现象是______________________________。

(5) Y 与 Cl_2 以 1:1 混合(体积比),通入品红溶液中可能发生的现象是____________________________________。

18. 长期使用劣质香粉,在脸上有时出现一些黑色斑点。这是因为劣质香粉里含有铅白 [$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$],与皮肤中的硫化物产生黑色硫化铅的缘故。除去这种黑色斑点的主要方法是选用合适的氧化剂将其氧化为难溶于水和酸的白色化合物。供选用的氧化剂有:①漂白粉,②高锰酸钾溶液(氧化性强,还原产物在酸性时为 Mn^{2+},中性或弱酸性时是 MnO_2),③H_2O_2 即双氧水(还原产物是 H_2O)是强氧化剂。试回答:

(1) 应选用何种氧化剂去掉 PbS?

(2) 去掉 PbS 时可能的化学方程式是______________________________________。

19. 化合物 A 的焰色反应黄色,遇盐酸有无色刺激性气体 C 放出,将硫粉加入沸腾的 A 溶液,反应后得化合物 B 的溶液。再对 B 作如下实验:

①取少量 B 的溶液滴加盐酸,溶液变浑浊,同时有气体 C 放出。②在 pH 等于 7 或大于 7 的条件下,将物质的量浓度相等的硝酸银溶液跟 B 的溶液以 2:1 的体积比混合,有白色沉淀生成,且沉淀的颜色逐渐发生如下变化:白→黄→黄棕→黑。在沉淀颜色发生变化的过程中,溶液逐渐显酸性,且酸性不断增强。③另取少量硝酸银溶液,向其中不断地加 B 的溶液至过量,开始有白色沉淀生成,后来沉淀逐渐消失。生成白色沉淀和沉淀消失的过程中,溶液的 pH 基本保持不变。

(1) 请写出下列反应的化学方程式:

①B 的生成　　②B 跟盐酸反应　　③生成白色沉淀

④沉淀变色　　⑤白色沉淀消失

(2) 沉淀变色的过程中,溶液酸性不断增强的原因是______________________________。

(3) 沉淀颜色为何不断变化,最终成黑色的原因______________________________。

20. 定影过程是海波($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)溶解胶片上未被感光的 AgX,其反应的化学方程式为:

$AgX + 2Na_2S_2O_3 \xlongequal{} Na_3Ag(S_2O_3)_2 + NaX$。卤化银中,AgCl 易溶于 $Na_2S_2O_3$,AgI 只能溶

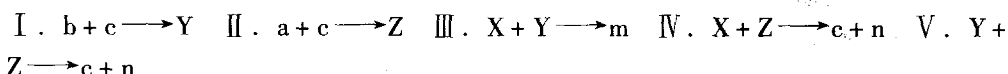
于较浓的 $Na_2S_2O_3$ 溶液；AgBr 溶解倾向居中。新配制的 1 L 定影液中含海波的量 200 克以上。如把胶片放入用久了的定影液中定影，胶片"发花"。请说明：

(1) 胶片"发花"的原因。

(2) 定影液为什么怕酸？

(3) 用了一段时间后的定影液，可加入适量的 Na_2S(生成 Ag_2S 沉淀)以恢复其定影能力。实践中发现，加 Na_2S 的量必须适量，若加得不够，只能恢复其部分定影能力；加过量了，则在定影时使胶片"发花"。写出加 Na_2S 时所发生的化学方程式。

21. 有 a,b,c 三种常见的短周期元素，它们之间两两结合构成化合物 X、Y、Z，X、Y、Z 也能相互发生反应。已知 X 是由 a 和 b 元素按原子个数比 1∶1 组成的化合物，其他元素形成的单质(仍用 a,b,c 表示)和组成的化合物之间的反应关系如下(未配平)：



Ⅰ. $b + c \longrightarrow Y$　Ⅱ. $a + c \longrightarrow Z$　Ⅲ. $X + Y \longrightarrow m$　Ⅳ. $X + Z \longrightarrow c + n$　Ⅴ. $Y + Z \longrightarrow c + n$

(1) 上述反应中，最有充分理由说明该反应一定属于氧化还原反应的是____(填反应编号)。

(2) 如果 m 是一种无色粘稠油状液体化合物，则 X、Y、Z 的化学式分别是________，________，________。

(3) Ⅲ步反应的化学方程式________________________。

(4) Ⅳ步反应的化学方程式________________________。

22. 比较组成为 $M_2S_2O_x$ 的三种盐，它们各自符合下面所述的某些性质：

(1) 阴离子以—O—O—键为特征；　(2) 阴离子以 S—S 键为特征；

(3) 阴离子以 S—O—S 键为特征；　(4) 它是由酸式硫酸盐缩合而成；

(5) 它是由亚硫酸盐水溶液与硫反应形成；　(6) 它的水溶液使溴化银溶解；

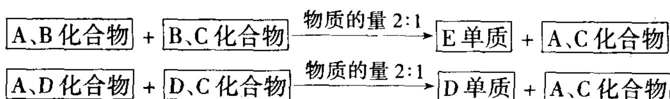
(7) 它的水溶液与氢氧化物(MOH)反应生成硫酸盐；

(8) 在水溶液中能把 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- 。

将 x 的正确数值填入下表中下标括号内，并将上述各性质以序号填入相应盐的表中空格内：

$M_2S_2O_{(\ \ )}$				
$M_2S_2O_{(\ \ )}$				
$M_2S_2O_{(\ \ )}$				

23. 有 A、B、C、D 四种短周期元素。已知一个 B 原子的原子核受到 α 粒子的轰击得到一个 A 原子的原子核和一个 C 原子的原子核，又知 C、D 元素同主族，且能发生下面的两个反应。



请回答：

(1) 比较 B、C 原子半径大小________，画出 D 离子的结构示意图________________。

(2) 分别写出上述两个反应的方程式：________________________。

24. 接触法生产硫酸，最后的产品是 98% 硫酸或 20% 发烟硫酸(H_2SO_4 和 SO_3 的混合物，其中 SO_3 的质量分数为 20%)

(1) 若 98% 硫酸可表示为 $SO_3 \cdot aH_2O$，20% 发烟硫酸可表示为 $H_2O \cdot bSO_3$，则 a，b 的值分别为：a ________，b ________。

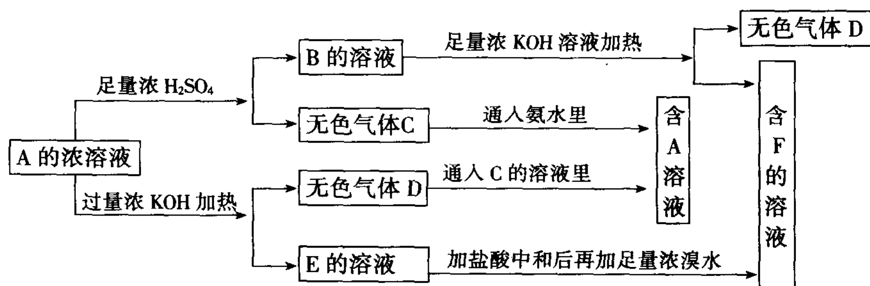
(2) 若用 $m(H_2O) = k \cdot n(SO_3)$ 表示 SO_3 转化成上述两种硫酸时，所用水的质量与 SO_3 的质量的量的关系式，则分别是：

$m_1(H_2O) =$ ________ $n_1(SO_3)$，$m_2(H_2O) =$ ________ $n_2(SO_3)$；

(3) 若工厂同时生产上述两种硫酸，由两种产品的质量比 x($x = W_1/W_2$，W_1 是 98% 硫酸的质量，W_2 是 20% 发烟硫酸的质量)与 SO_3 用量之比的关系式是：

$n_1(SO_3)/n_2(SO_3) =$ ________ x

25. 从某物质 A 的水溶液出发有图所示的一系列变化。



试回答：

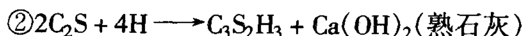
(1) 物质 A ~ F 的化学式________________________；

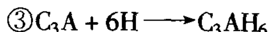
(2) E ~ F 的离子方程式________________________；

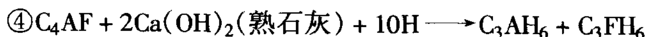
(3) 鉴定物质 F 的方法________________________。

26. 以下方程式是表示在全国各地每天发生的一系列化学变化：

①$2C_3S + 6H \longrightarrow C_3S_2H_3 + 3Ca(OH)_2$(熟石灰)


②$2C_2S + 4H \longrightarrow C_3S_2H_3 + Ca(OH)_2$(熟石灰)


③$C_3A + 6H \longrightarrow C_3AH_6$


④$C_4AF + 2Ca(OH)_2$(熟石灰)$ + 10H \longrightarrow C_3AH_6 + C_3FH_6$

已知上述方程式中除熟石灰外，其余 C、S、A、F、H 各代表一种氧化物，且方程式均已配平，反应中无氧化还原。又知在某混合物中，C_3S，C_2S，C_3A，C_4AF 的含量分别为 48%、30%、14% 和 8%。试推断 C、S、A、F、H 各是何种氧化物？

27. 现有两种易溶于水的白色固体 A 和 B，两者水溶液可相互作用，生成沉淀 C 和溶液 D。C 可溶于 $Na_2S_2O_3$ 溶液中，得新溶液 E。在 D 溶液中加入 Na_2SO_4 溶液可得一种既不溶于水，也不溶于稀酸的白色沉淀 F，F 常以天然矿物存在于自然界中。在高温下，F 与碳作用可得一物质 G，G 易溶于水。E、G 两种溶液反应得一黑色沉淀 H，此沉淀 H 溶于热的浓硝酸中又得到含 B 的溶液。G 与盐酸反应复得含 A 的溶液。在仔细审题后，写出 A ~ H 的化学式并填写以下三个反应的化学方程式。

(1) 高温下 F 与碳反应生成 G ________________________;

(2) E 溶液与 G 溶液反应生成 H ________________________;

(3) H 溶于热的稀硝酸中 ________________________。

28. $(SN)_n$ 是最早发现的无机高分子化合物(相对分子质量很大的化合物),n 是一个很大的整数。由许许多多 $(SN)_n$ 分子组成的晶体,有各向异性的结构特点。最典型的是,从晶体两个相互垂直的方向上,室温下测定其导电率,其值相差竟在 2 个数量级以上。回答下列问题:

(1) 已知 $(SN)_n$ 由 S_2N_2 聚合而成,在 S_2N_2 中,S 和 N 的化合价数值视为相同,则 S_2N_2 的分子结构是(画出)________________。

(2) 上述晶体属于________(填晶体类型),理由是________________________。

(3) $(SN)_n$ 分子的几何形状,是平面型、立体型、还是线型? 为什么?

29. 时钟反应或振荡反应提供了迷人的课堂演示实验,也是一个活跃的研究领域。大多数振荡反应都以卤素阴离子的反应为基础,显然这是由于卤素氧化态的多样性和对反应 pH 变化的敏感性。H. Landot 发现 SO_3^{2-}、IO_4^-、IO_3^- 和淀粉在酸性溶液中混合开始仍保持近无色,接着就突然转变为 I_2 - 淀粉配合物所特有的暗蓝色。如果恰当地调节浓度,反应则在无色和暗蓝色之间来回振荡。为了维持振荡反应,必须产生中间产物 I^-,且 I^- 来自于 IO_4^-。试用化学方程式表示上述变化:________________,

________________,________________。

30. S_2O 在碱性溶液条件下发生的歧化反应如下:

$$S_2O + OH^- \longrightarrow S^{2-} + S_2O_4^{2-} + SO_3^{2-} + H_2O$$

该反应包含两个独立的歧化反应,它们的离子方程式分别为①________________,②________________。如果这两个独立反应是等物质的量发生的,则按上述 S_2O 的总的歧化反应的配平的离子方程式为③________________。

31. 把少量硫加到强碱溶液中,在一定条件下发生反应生成无色溶液,然后再多加一些到前面的溶液中,这些硫又可以全部溶解,这时溶液可能呈黄色。

(1) 试说明呈黄色的为何物。

(2) 写出上述有关反应的离子方程式。

(3) 为除去这种黄色物质,可以向该溶液中通入二氧化硫,直到黄色消失。试写出有关的离子方程式。

32. 氯化亚砜 $SOCl_2$ 是一种液态化合物,沸点为 77℃,可用于将 ROH 转化为 RCl。氯化亚砜遇水剧烈反应,写出它与水反应的化学方程式①____________;②设计实验方案证明生成物;③氯化亚砜可以除去水合氯化物($MCl_n \cdot xH_2O$)中的结晶水,用化学方程式表示这一反应____________;④写出氯化亚砜与乙醇反应的化学方程式____________。

33. 元素 A 和 B 的价电子构型相同,且都是稀有的非金属元素,又都是半导体元素。元素 A 是人体所必需的微量元素,但它的化合物有毒。

①元素 A 的二氧化物为固体,其沸点为 588 K。在 773 K 温度下测得其密度为相同条件下氢气的 55.59 倍,并发现有 1.00% 是双聚分子,试以计算说明 A 是何种元素。

②BO_2 的氧化能力弱于 AO_2,所以 BO_2 能被酸性重铬酸钾溶液氧化成 B 的最高价的含

氧酸根离子。AO_2 虽然不能被酸性重铬酸钾溶液氧化，但能被酸性 $KMnO_4$ 氧化成 A 的最高价含氧酸根离子。现有 0.199 5 g BO_2，以适量的 NaOH 溶液溶解后，再用酸中和，直到溶液呈酸性。加入 10.00 mL 0.050 00 mol/L 的重铬酸钾溶液，然后再加入 10.00 mL 0.050 00 mol/L的硫酸亚铁溶液，恰好使重铬酸钾溶液完全被还原成 Cr^{3+} 离子，试以计算说明 B 为何种元素（要求 4 位有效数字）。

③现有 AO_2 和 BO_2 相对应的含氧酸混合溶液，试叙述怎样通过分析得到这两种含氧酸各自的物质的量浓度（要写明相应的实验步骤）。

④根据你设计的实验，写出两种含氧酸物质的量浓度的计算表达式：

$c(H_2AO_3)$ = ＿＿＿＿＿＿　$c(H_2BO_3)$ = ＿＿＿＿＿＿

（表达式中只能出现物质的量浓度 c 和体积 V，分别在它们的右下角指明你所需要的物质）

第三节　氮族元素

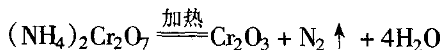
一、氮及其化合物

1．单质氮

氮气是一种无色无臭的气体。由于其分子中存在三重键，所以它具有很大的稳定性，是已知的双原子分子中最稳定的。在一定条件下，N_2 具有一定的化学活性，表现出氧化性或还原性。工业上一般是由分馏液态空气制得 N_2，而实验室常用下列方法：

$$NH_4Cl(\text{饱和}) + NaNO_2 \xlongequal{\text{加热}} NaCl + 2H_2O + N_2\uparrow$$

此外，用来制取 N_2 的反应有：



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xlongequal{\text{加热}} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

$$2NH_3 + 3CuO \xlongequal{\text{加热}} 3Cu + N_2\uparrow + 3H_2O$$

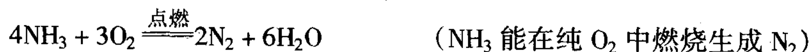
2．氨

氨的化学性质主要表现在：

（1）加合反应。NH_3 分子中有孤对电子，能与具有空轨道的物质（如 H^+ 和 Ag^+ 等）以配位键相结合，所以 NH_3 具有弱碱性和易形成配合物的性质。

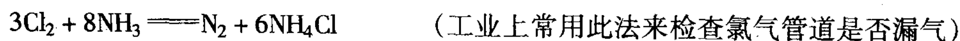
$H^+ + NH_3 = NH_4^+$　　　$Ag^+ + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$

（2）还原性。NH_3 中具有 −3 氧化态的氮，而呈现出不太强的还原性，如 NH_3 能被 O_2、Cl_2 等氧化。



$4NH_3 + 3O_2 \xlongequal{\text{点燃}} 2N_2 + 6H_2O$　　（NH_3 能在纯 O_2 中燃烧生成 N_2）

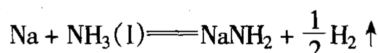
$4NH_3 + 5O_2 \xlongequal[800℃]{Pt} 4NO + 6H_2O$　　（工业上用于制造 HNO_3）



$3Cl_2 + 8NH_3 = N_2 + 6NH_4Cl$　　（工业上常用此法来检查氯气管道是否漏气）

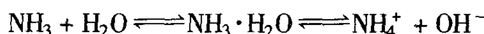
（3）取代反应。液氨有微弱的电离现象：$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$

将钠放入液氨中产生 $NaNH_2$。开始溶入时，因钠释放出的电子与氨生成氨合电子 $e(NH_3)_x^-$ 而呈蓝色。



$$Na + NH_3(l) = NaNH_2 + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

氨的水溶液呈碱性，因为 NH_3 分子中 N—H 键的共用电子对明显地偏向于 N，在水分子中，O—H 键的共用电子对明显地偏向于 O。在氨水中，NH_3 和 H_2O 分子通过氢键形成氨水，通常写成 $NH_3 \cdot H_2O$。



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

氨水的密度随浓度加大而减小。

【例 2-13】 从某些方面看，氨和水相当，NH_4^+ 和 H_3O^+（常简写为 H^+）相当，NH_2^- 和 OH^- 相当，NH^{2-}（有时还包括 N^{3-}）和 O^{2-} 相当。

（1）已知液氨中下列两个反应能发生，完成并配平反应的化学方程式。

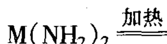
$NH_4Cl + KNH_2 \longrightarrow$

$NH_4I + PbNH \longrightarrow$

（2）完成并配平下列反应的化学方程式（M 为金属）。

$M + NH_3 =$

$MO + NH_4Cl =$

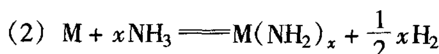


$M(NH_2)_2 \xlongequal{加热}$

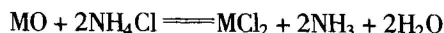
【解析】 根据题给信息，氨和水相当，NH_4^+ 和 H_3O^+ 相当，NH_2^- 和 OH^-，NH^{2-}（有时还包括 N^{3-}）和 O^{2-} 相当，故可运用类推的方法得出结论。

（1）$NH_4Cl + KNH_2 = KCl + 2NH_3$

$2NH_4I + PbNH = PbI_2 + 3NH_3$



（2）$M + xNH_3 = M(NH_2)_x + \frac{1}{2}xH_2$

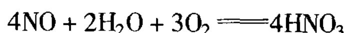


$MO + 2NH_4Cl = MCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$

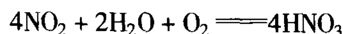
$M(NH_2)_2 \xlongequal{加热} MNH + NH_3$

3. 氮的含氧化合物

（1）氮的氧化物。氮的氧化物均能与热铜粉反应生成氮气和氧化铜，体现其氧化性的一个侧面。N_2O 又称笑气，无色，难溶于热水，溶于冷水，但不与水作用，可使余烬木条复燃，曾作为牙科麻醉剂。NO 遇空气立即与 O_2 化合为红棕色的 NO_2，NO_2 溶于水且有 HNO_3 生成，并逸出 NO 气体。在过量空气中 NO、NO_2 与水的反应为：



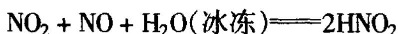
$$4NO + 2H_2O + 3O_2 = 4HNO_3$$



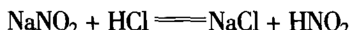
$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$$

N_2O_3 很不稳定，极易分解，有时在 $NaNO_2$ 溶液里加硫酸或长时间将 NO、NO_2 混合通入水中，出现浅棕蓝色，可视为生成 HNO_2，并分解出 N_2O_3 所致。N_2O_5 为白色固体，是硝酐，易潮解，极不稳定，能爆炸性分解。

（2）亚硝酸及其盐。亚硝酸的制备可用下述方法：



$$NO_2 + NO + H_2O(冰冻) = 2HNO_2$$

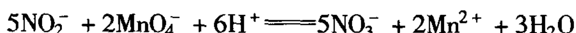


$$NaNO_2 + HCl = NaCl + HNO_2$$

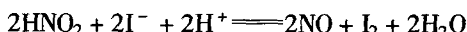
亚硝酸仅存在于溶液中，是一种弱酸，比醋酸酸性略强，容易歧化分解。

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$$

亚硝酸盐特别是ⅠA和ⅡA族元素的亚硝酸盐相当稳定。除了浅黄色的 $AgNO_2$ 外，大多数亚硝酸盐易溶于水。亚硝酸盐一般有毒，是致癌物质。根据N的氧化数分析可知，HNO_2 和 NO_2^- 既有氧化性又有还原性。如：



$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$



$$2HNO_2 + 2I^- + 2H^+ = 2NO + I_2 + 2H_2O$$

亚硝酸作为还原剂时，其氧化产物总是 NO_3^-，但作为氧化剂时，其还原产物应视还原剂的不同而定，常以NO为主。应当注意，HNO_2 虽兼有氧化性和还原性，但却以氧化性为主，而且在稀溶液中它的氧化能力比 NO_3^- 还强。如在稀溶液中 NO_2^- 可以氧化 I^-，而 NO_3^- 却不能，这是 NO_2^- 和 NO_3^- 重要区别之一。

（3）硝酸及其盐。硝酸呈无色，浓时溶有 NO_2 而呈黄色。开盖冒出黄色烟雾，称为发烟硝酸，其质量分数约93%，相当于 $22\ mol\cdot L^{-1}$。试剂浓硝酸的质量分数约63%，相当于 $15\ mol\cdot L^{-1}$。硝酸见光、受热能分解，具有强酸性、强氧化性和强腐蚀性。浓硝酸的氧化性比稀硝酸更强，它与C、S、P在加热时反应，能将这些非金属元素氧化为 CO_2、H_2SO_4、H_3PO_4 而本身还原为 NO_2。

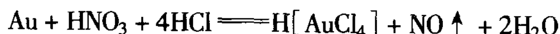
$$C + 4HNO_3 = CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$$

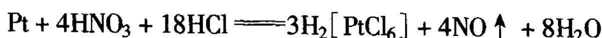
$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$$

除少数不活泼金属如Au、Pt、Ir外，几乎所有金属都能与 HNO_3 反应，生成相应的硝酸盐。但是Fe、Al、Cr等在冷的浓 HNO_3 中，因表面钝化而不与其反应。HNO_3 在反应中还原的程度主要取决于它的浓度和金属的活泼性。实际上 HNO_3 的还原产物都不是单一的，其中可能含有 NO_2、NO、N_2O、N_2 和 NH_4^+ 等。通常化学方程式所表示出来的还原产物只是其中所占的份量最多的一种而已。一般说来，浓 HNO_3 与金属反应，还原产物主要是 NO_2；稀 HNO_3 与不活泼金属反应，主要产物是NO，与活泼金属反应（如Fe、Zn、Mg）的产物是 N_2O；极稀 HNO_3 与活泼金属反应则生成 NH_4^+；但是 HNO_3 与非金属或化合物反应还原产物多为NO。浓 HNO_3 和浓HCl的混合液（体积比1:3）称为"王水"，可溶解Au和Pt等不活泼金属。例如：



$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$$



$$Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

这是因为"王水"中既含有强氧化剂 HNO_3，又含有配位能力较强的 Cl^-，后者能与溶解下来的金属离子形成稳定的络离子，从而降低了溶液中金属离子的浓度，有利于反应向金属溶解的方向进行。

硝酸盐中的 NO_3^- 在高温下具有相当强的氧化性。加热时会发生氧化还原反应，随金属离子不同大致有如下几种情况：

$2RNO_3 = 2RNO_2 + O_2\uparrow$　　（R 为碱金属）

$2R(NO_3)_2 = 2RO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$（R 为 Mg→Cu，除 Mn 金属外）

$R(NO_3)_2 = R + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$　　（R 为 Cu 以后金属，如 Hg、Ag）

在水溶液中，硝酸盐酸化后氧化性得以加强，如硫酸亚铁与硝酸钾两溶液混合无明显变化，但加酸后则逸出 NO 使溶液变黄（有 Fe^{3+}）。

【例 2－14】 HNO_3 是极其重要的化工原料。工业上制备 HNO_3 采用催化氧化法，将中间产生的 NO_2 在容器内多次循环用水吸收而制备。

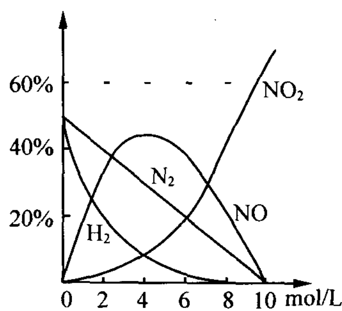
（1）工业上用水吸收 NO_2 生产硝酸，生产的尾气经过多次氧化、吸收的循环操作使其充分转化为硝酸（假定上述过程中无其他损失）。

①试写出上述反应的化学方程式。

②设循环操作的次数为 n 次，试写出 $NO_2 \rightarrow HNO_3$ 转化率与循环次数 n 之间的数学关系式。

③计算一定量 NO_2 气体要经过多少次循环操作才能使 95% 的 NO_2 转化为硝酸？

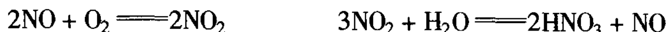
（2）上述方法制备的 HNO_3 为稀 HNO_3，将它用水稀释或蒸馏、浓缩可制得不同浓度的 HNO_3。实验证明：不同浓度的 HNO_3 与同一金属反应可生成不同的还原产物。例如镁与硝酸反应实验中，测得其气体产物有 H_2、N_2、NO、NO_2，溶液中有 $Mg(NO_3)_2$，NH_4NO_3 和 H_2O。生产这些产物的 HNO_3 的物质的量浓度范围为：H_2：$c < 6.6$ mol/L；N_2 和 NH_4^+：$c < 10.0$ mol/L；NO：0.1 mol/L $< c <$ 10.0 mol/L；NO_2：$c > 0.1$ mol/L。各气体产物成分及含量随 HNO_3 的浓度变化曲线如右图所示。



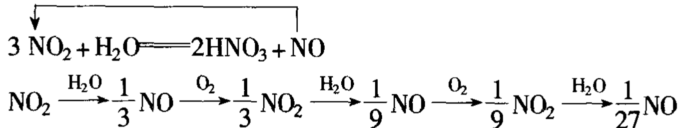
①写出 Mg 与 11 mol/L 的 HNO_3 反应的化学方程式。

②960 mg Mg 与 1L 4 mol/L 的 HNO_3 反应时，充分反应后，收集到 224 mL 气体（SPT）。试通过计算写出化学方程式。

【解析】（1）本题是催化氧化制硝酸的中间环节。根据题意，有关反应为：


$2NO + O_2 = 2NO_2$　　$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$

由题意与相关知识，可理定基本思路为：


$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$

$NO_2 \xrightarrow{H_2O} \frac{1}{3}NO \xrightarrow{O_2} \frac{1}{3}NO_2 \xrightarrow{H_2O} \frac{1}{9}NO \xrightarrow{O_2} \frac{1}{9}NO_2 \xrightarrow{H_2O} \frac{1}{27}NO$

组成了一个无穷退缩等比数列。公比 $q = \frac{1}{3}$，转化率为：$a\% = \frac{1-\left(\frac{1}{3}\right)^n}{1}$

$$95\% = \frac{1-\left(\frac{1}{3}\right)^n}{1} \qquad n = 3$$

(2) 根据曲线与题给条件,观察揣摩,读图明意。先进行量的分析:还原气体的物质的量等于 0.01 mol。$n(\text{Mg})=\frac{960\times10^{-3}}{24}=0.04\ \text{mol}$;$n(HNO_3)=4\ \text{mol}$,是镁的 100 倍,相互作用硝酸过量,可以认为基本不变。由横坐标 4 作平行于纵坐标直线与图中曲线相交,可知各还原气体的物质的量:$n(H_2)=0.01\times10\%=0.001\ \text{mol}$;$n(NO_2)=0.001\ \text{mol}$;$n(N_2)=0.003\ \text{mol}$;$n(\text{NO})=0.005\ \text{mol}$。再由电子转移数守恒来综合分析,推知还原产物还有 NH_4NO_3,写出下面的配平化学方程式:

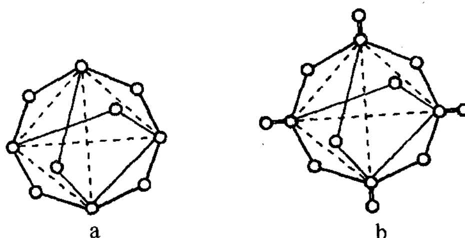
$$40Mg+100HNO_3 = 40Mg(NO_3)_2+NO_2+5NO+H_2+3N_2+4NH_4NO_3+41H_2O$$

从本题解析中可知,观察分析、推理在竞赛中是多么重要。

磷及其化合物

1. 磷的氧化物

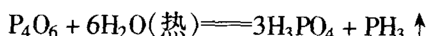
(1) 结构。磷在空气中燃烧的产物是五氧化二磷,如果氧气不充足,则生成三氧化二磷,它们的化学式分别为 P_4O_{10} 和 P_4O_6。P_4O_6 可看成 P_4 的分子内六个 P—P 键断开后,各嵌入一个原子而形成 P—O—P 键(图 a)。在 P_4O_6 分子中因每个磷原子上各留有一对孤对电子,它可与氧原子配位而构成 P_4O_{10}(图 b)。



a　　　　b

(2) 性质

$$P_4O_6+6H_2O(\text{冷}) = 4H_3PO_3$$



$$P_4O_6+6H_2O(\text{热}) = 3H_3PO_4+PH_3\uparrow$$

P_4O_{10} 有很强的吸水性,是优良的干燥剂。P_4O_{10} 与水反应,随反应水量的不同,可形成偏磷酸、聚磷酸、焦磷酸和(正)磷酸等。

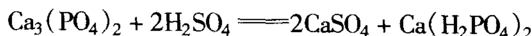
2. 磷有含氧酸及其盐

磷有多种含氧酸,现将较重要的列于表中。

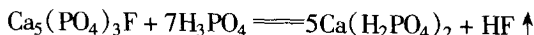
名称	(正)磷酸	焦磷酸	三聚磷酸	偏磷酸	亚磷酸	次磷酸
化学式	H_3PO_4	$H_4P_2O_7$	$H_5P_3O_{10}$	$(HPO_3)_n$	H_3PO_3	H_3PO_2
磷的化合价	+5	+5	+5	+5	+3	+1

(1) H_3PO_4 在强热时会发生脱水作用,生成焦磷酸、聚磷酸和偏磷酸等。

磷酸盐中磷酸二氢盐均溶于水,而磷酸盐和磷酸一氢盐(除 K^+、Na^+、NH_4^+ 盐外),一般都不溶于水。天然磷酸盐要成为植物能吸收的磷肥,必须把它变成为可溶性的二氢盐。



$$Ca_3(PO_4)_2+2H_2SO_4 = 2CaSO_4+Ca(H_2PO_4)_2$$



$$Ca_5(PO_4)_3F+7H_3PO_4 = 5Ca(H_2PO_4)_2+HF\uparrow$$

前一反应产物中还含有石膏,称为“过磷酸钙”,后一反应产物含磷量较高,称为“重过磷酸钙”。

(2) 亚磷酸 H_3PO_3 和次磷酸 H_3PO_2 的结构分别为

它们分别是二元和一元弱酸,与 P 直接相连的 H 原子是不能被金属原子取代的。

【例 2-15】 1. 三磷酸钠 $Na_3P_3O_{10}$是用 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 溶液在 623K 左右反应制得的,这一反应的化学方程式为______________________。

2. 已知三硫化四磷分子中各原子间通过单键相结合,且各原子的最外层均达到了 8 个电子的稳定结构,由此推知分子中共有______个共价键。

3. 使多磷酸钠溶液通过氢型阳离子交换柱,交换后的溶液用 0.100 mol/L NaOH 溶液滴定,在消耗 42.0 mL 和 50.0 mL 处,(pH 分别为 4 和 9)各有一个终点。若多磷酸盐是链状结构,问:

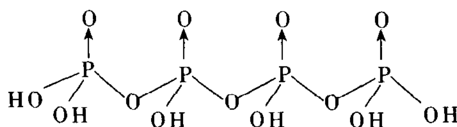
(1) 为什么有两个终点?

(2) 链上平均磷原子数是多少?

【解析】 1. 磷酸酸式盐加热脱水:$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \xlongequal{} Na_3P_3O_{10} + 2H_2O$

2. 根据路易斯电子结构理论,计算成键数 $= (3\times8+4\times8-3\times6-4\times5)\div2=9$

3. 链状结构的多磷酸的通式如图所示。



滴定显示两个终点,应该有两种可能的原因:①第一个终点是链两端的磷羟基各电离出一个 H^+,第二个终点是其余羟基各电离提供一个 H^+ 离子。②各磷原子上一个羟基提供一个 H^+ 离子到第一个终点,然后两端的磷羟基再发生二级电离各提供一个 H^+ 离子到第二终点。根据题目提供的数据,达终点 1 消耗的 NaOH 溶液(42.00 mL),大于终点 2 所消耗的 NaOH 溶液(8.0 mL),因而排除了第一种假设的可能性。所以答案是:(1) 多磷酸两端的两个羟基较难电离。(2) 两端的两个羟基消耗碱液:50.5 mL − 42.0 mL = 8.0 mL,即一个羟基消耗 4.0 mL 碱液,故链状结构磷酸盐平均磷原子数为:42.0 ÷ 4.0 = 10.5。

三、砷及其化合物

砷的氧化物有 As_2O_3 和 As_2O_5 两类,它们都是白色的固体。As_2O_3 俗称砒霜,剧毒,致死量约为 0.1 g。它是两性偏酸性的氧化物:溶于碱,生成亚砷酸盐;溶于浓盐酸,生成砷(Ⅲ)盐。$As_2O_3 + 2NaOH + H_2O \xlongequal{} 2NaH_2AsO_3$　　$As_2O_3 + 6HCl \xlongequal{} 2AsCl_3 + 3H_2O$

As_2O_5 溶于水生成砷酸 H_3AsO_4。它是一种较弱的氧化剂,在强酸介质中才能将 I^- 氧化:$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2I^- \xlongequal{} H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$

如果溶液酸性减弱,上述反应将逆向进行,即 H_3AsO_3 被 I_2 氧化。

【例 2-16】 某元素的一种稳定单质为灰色固体,有金属光泽,能传热导电,将其加热

至886 K,升华为蒸气,在该温度和1.013×10^5 Pa下测得其蒸气密度为4.127 g/L。进一步升高温度,在1 273 K和1.013×10^5 Pa时测得蒸气的密度为1.435 g/L。该单质不与稀酸反应,但能与浓硝酸、热浓硫酸、熔融的氢氧化钠反应。与浓硝酸反应时,生成+5价化合物,与热浓硫酸反应时生成+3价的氧化物,该氧化物与锌和稀硫酸反应产生X的氢化物。

(1) 写出X元素的符号。

(2) 解释X单质在886 K和1 273 K时密度不同的原因。

(3) 写出X的单质与热浓硫酸反应的化学方程式。

(4) 写出X的+3价氧化物与锌和稀硫酸反应的化学方程式。

【解析】 根据题给信息推知该元素是准金属元素,位于金属与非金属交界线附近。由价态可确定在ⅤA族,范围可锁定在磷、砷中,再通过计算可具体确定是什么元素。在886 K时: $Mr(X) = \rho RT \div P = 4.12\ g/L \times 8.31\ J/(mol\cdot K) \times 886\ K \div 101.3\ kPa = 300\ g/mol$。将其值除以砷的相对原子质量: $300\ g/mol \div 74.92\ g/mol = 4$, 从而确定是砷,其化学式为$As_4$。同理由1273 K时砷蒸气的密度算出蒸气的相对分子质量,确定化学式为As_2。解答如下:

(1) X为As;

(2) 温度不同,砷的同素异形体的分子中原子数目不同。

(3) $2As + 3H_2SO_4 = As_2O_3 + 3SO_2\uparrow + 3H_2O$

(4) $As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O$

训练题

1. 现有等体积混合而成的四组气体:①$NO_2 + NO$;②$NO_2 + O_2$;③$HCl + N_2$;④$NO + N_2$。将其分别通入体积相同的试管中并立即倒立在足量的水中,试管内水面上升的高度分别为H_1、H_2、H_3、H_4,其高度关系是 ( )

(A) $H_2 > H_3 > H_1 > H_4$　　(B) $H_3 > H_2 > H_1 > H_4$

(C) $H_1 = H_2 = H_3 = H_4$　　(D) $H_1 > H_2 > H_3 > H_4$

2. 0.5 mol硝酸铵在一定条件下可分解成0.2 mol硝酸和16.2 g水以及另外一种气态物质,该气态物质可能是 ( )

(A) NO　　(B) N_2O　　(C) N_2O_3　　(D) N_2

3. 从某些性质看,NH_3与H_2O相当,NH_4^+与H_3O^+相当,NH_2^-与OH^-相当,NH_2^-与O^{2-}相当,由此推测下列有关方程式不正确的是 ( )

(A) $NH_4Cl + KNH_2 = KCl + 2NH_3\uparrow$

(B) $M + 2NH_3 = M(NH_2)_2 + H_2\uparrow$

(C) $2HCl + MNH = MCl_2 + NH_3$

(D) $2NH_4Cl + MO = M(NH_2)_2 + 2HCl + H_2O$

4. 将0.2 mol NO_2、0.1 mol CO_2、0.5 mol HCl气体分别依次通入含0.4 mol NaOH溶液中,最后所得的尾气的主要成分是 ( )

(A) NO、CO_2　　(B) NO_2、CO_2

(C) NO、CO_2、HCl　　(D) NO_2、NO、CO_2

5. 31克白磷分子中存在的共价键数目是(N_A 为阿伏加德罗常数)　(　)

(A) $4N_A$　(B) N_A　(C) $1.5N_A$　(D) $0.25N_A$

6. 电视剧《西游记》在制造仙境时所需的烟幕是用 NH_4NO_3 和 Zn 粉按质量比 8:6.5 混合后放于温热的石棉网上,使用时滴水数滴即产生大量的白烟。又知反应后有 N_2 和水生成,则下面有关的说法中正确的是　(　)

(A) 水溶解 NH_4NO_3,吸热启动反应的发生

(B) 每还原 1 mol NO_3^- 需氧化 1 mol Zn 和 1 mol NH_4^+

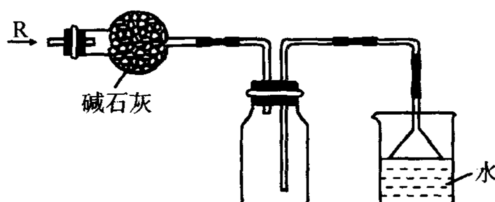
(C) 成烟物质是两性氧化物的小颗粒

(D) 成烟物质是小锌粒,它由 NH_4NO_3 反应放热而蒸出

7. 废切削液中,含 2%～5%的 $NaNO_2$,若直接排放,将造成对环境的污染。下列各试剂中,能使 $NaNO_2$ 转化后不引起二次污染的是　(　)

(A) H_2O_2　(B) Fe^{2+}　(C) NH_4Cl　(D) $CO(NH_2)_2$

8. 实验室可用下图所示装置干燥、收集某气体 R,并吸收多余的 R,则 R 是　(　)



(A) CH_4　(B) HCl　(C) Cl_2　(D) NH_3

9. 0.03 molCu 与 HNO_3 反应生成 NO、NO_2、N_2O_4 共 0.05 mol,则该混合气体的平均相对分子质量可能是　(　)

(A) 30　(B) 46　(C) 50　(D) 66

10. NCl_3 的电子式为 $\begin{matrix} & :\ddot{Cl}: \\ :\ddot{N}: & \ddot{Cl}: \\ & :\ddot{Cl}: \end{matrix}$,则 NCl_3 与 H_2O 反应时,最初的生成物一定有　(　)

(A) NH_3　(B) HNO_2　(C) $HClO$　(D) NH_4Cl

11. 氮气与其他单质化合一般需要高温,有时还需要高压,但金属锂在常温常压下能与氮气化合生成氮化锂,这是因为　(　)

①此反应可能是吸热反应　②此反应可能是放热反应　③此反应前氮气分子无需先分解成氮原子　④此反应前氮分子必定先分解成氮原子

(A) ①②　(B) ②④　(C) ②③　(D) ①④

12. 现有 NO_2、NH_3 和 O_2 混合气体,在一定条件下可完全反应,生成 N_2 和 H_2O。原混合气体中 NO_2、NH_3 和 O_2 三种气体的体积比可以是　(　)

(A) 2:1:2　(B) 2:4:1　(C) 1:4:2　(D) 1:2:2

13. 已知 Cu_2S 与某浓度的硝酸反应时,生成硝酸铜和硫酸,若反应中 Cu_2S 与 HNO_3 的质

量比为 320:819，则该反应的还原产物为 ( )

(A) N_2O (B) NO (C) NO_2 (D) N_2O_5

14. 1.92 g 铜和一定量的浓硝酸反应，随着铜的不断减少，反应生成的气体颜色逐渐变浅，当铜全部反应时，共收集到标准状况下气体 1.12 L，则反应消耗的硝酸的物质的量为 ( )

(A) 0.1 mol (B) 0.11 mol (C) 0.12 mol (D) 0.2 mol

15. 某混合物可能由 $NaNO_3$、$AgNO_3$、$Cu(NO_3)_2$ 三种无水盐的一种或几种组成，取少量此混合盐充分加热，得到 mmL 气体(标准状况)。将此气体反复水洗，最后剩下 $\frac{1}{6}m$mL 气体(标准状况)，该混合物中三种金属阳离子的物质的量之比正确的是 ( )

①$Ag^+:Na^+:Cu^{2+}=1:0:0$ ②$Ag^+:Na^+:Cu^{2+}=0:1:1$

③$Ag^+:Na^+:Cu^{2+}=1:1:1$ ④$Ag^+:Na^+:Cu^{2+}=n:1:1(n\neq1)$

(A) 只有① (B) 只有①② (C) 只有①②③ (D) 全部

16. A 气体(Cl_2 和 NO_2)和 B 气体(SO_2 和 O_2 混合)的平均式量分别为 51 和 48。将 A、B 混合后通入盛满水的倒立在水槽中的试管里，反应后试管中无气体剩余，则 A、B 体积比为 ( )

(A) 5:2 (B) 1:1 (C) 2:1 (D) 4:1

17. 据报道，美国科学家于 1998 年 11 月合成了一种名为"N_5"的物质，由于其极强的爆炸性，又称为"盐粒炸弹"。迄今为止，人们对它的结构尚不完全清楚，只知道"N_5"实际上是带电荷的分子碎片，其结构是对称的，5 个 N 排列成 V 形。如果"N_5"分子中的 5 个 N 原子都达到 8 电子稳定结构，且含有 2 个" N≡N "叁键，则"N_5"分子碎片所带电荷是 ( )

(A) 1+ (B) 2- (C) 1- (D) 2+

18. 把 20 g 铁粉投入盛有一定量稀硝酸的烧杯中，反应时硝酸的还原产物为 NO。反应停止后，烧杯中溶液的质量增加了 12.27 g，此时烧杯中的物质为 ( )

(A) $Fe(NO_3)_2$ (B) $Fe(NO_3)_3$，HNO_3

(C) $Fe(NO_3)_2$，Fe (D) $Fe(NO_3)_3$，$Fe(NO_3)_2$，

19. Murad 等三位教授最早提出 NO 分子在人体内有独特功能，近年来此领域的研究有很大进步，因此这三位教授荣获了 1998 年诺贝尔医学及生理学奖。关于 NO 的下列叙述，正确的是 ( )

(A) 在人体内 NO 与超氧离子 O_2^- 迅速结合生成 NO_3^-

(B) NO 作为配体时，常以 NO^+ 形式与中心体配位

(C) NO^+ 的等电子体有 N_2 和 CO

(D) NO 是亚硝酸的酸酐

20. 在 100 cm^3 HNO_3 和 H_2SO_4 的混合溶液中，$c(HNO_3)=0.4$ mol/L，$c(H_2SO_4)=0.1$ mol/L，向该混合溶液中加入 1.92 g Cu 粉，加热充分反应，溶液中 $c(Cu^{2+})$为 ( )

(A) 0.150 mol/L (B) 0.225 mol/L (C) 0.350 mol/L (D) 0.450 mol/L

21. 酸性氧化物和碱性氧化物相互作用生成含氧酸盐，而硫代酸盐也可由酸性非金属硫

化物与碱性的金属硫化物作用制得。试完成下列反应的化学方程式:

(1) Na_2S 和 As_2S_5 反应________________

(2) CaS 和 As_2S_3 反应________________

(3) As_2S_3 和 As_2O_3 相似,均有还原性,Na_2O_2 和 Na_2S_2 相似,均有氧化性。则 As_2S_3 与 Na_2S_2 作用的化学方程式为________________

22. (1) N_2O_4 是火箭推进剂中的氧化剂,偏二甲肼[$N_2H_2(CH_3)_2$]是还原剂,两者一起作为火箭原料。试写出火箭起飞时两者发生反应的化学方程式________________。

(2) 液态 N_2O_4 存在自身电离:$N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$。因此许多无水硝酸盐都是在 N_2O_4 的非水溶剂中制得的。你能完成下面的有关化学方程式吗?

$Na + N_2O_4 \longrightarrow$ $Cu + N_2O_4 \longrightarrow$

(3) 将盛满 NO、NO_2 的两支试管倒立于水槽中,能看到什么现象?你可以通过哪些方法让液体充到试管的底部?并写出相应的化学方程式。

23. 化合物 E(含两种元素)与 NH_3 反应,生成化合物 G 和 H_2。化合物 G 的式量约为 81。分子中硼元素和氢元素的质量分数分别是 40% 和 7.4%。由此推断:

(1) 反应消耗 1 mol NH_3,可生成 2 mol H_2,组成化合物 E 的元素是________和________。

(2) 1 mol E 和 2 mol NH_3 恰好完成反应,化合物 E 的化学式为________________。

(3) 写出 G 的化学式与可能的结构式和相关化学方程式。

24. 事物都有双重性。NO 被列入大气污染物之一而臭名昭著,近年来又发现少量的 NO 在生物体内许多组织中存在,它有扩张血管、提高免疫、增强记忆的功能,因而成为当前生命科学的研究热点。请回答下列问题:

(1) 在含有 Cu^+ 离子的酶的活性中心中,亚硝酸根离子可转化为 NO,写出 Cu^+ 和亚硝酸根离子在酸性溶液中反应的离子方程式________________。

(2) 在常温下,把 NO 气体压缩到 100 个大气压,在一个体积固定的容器里加热到 50℃,发现气体的压强迅速下降,压力降至略小于 2/3 就不再改变。已知其中一产物为 N_2O,写出上述变化的化学方程式________________。

(3) 解释变化(2)中为什么最后的气体总压力小于原压力的 2/3。

25. 2001 年专家从德国一家化肥厂生产的硫酸铵中检出一种组成为 $N_4H_4(SO_4)_2$ 的物质。经测定,该物质易溶于水,在水溶液中以 SO_4^{2-} 和 $N_4H_4^{4+}$ 两种空间构型为正四面体的离子存在。$N_4H_4^{4+}$ 离子植物根系易吸收,它遇到碱时会生成一种形似白磷的 N_4 分子,N_4 不能被植物吸收。

(1) 请画出 $N_4H_4^{4+}$ 的结构________________。

(2) $N_4H_4(SO_4)_2$ 能不能与草木灰混合使用?

(3) N_4 和 N_2 的关系是________。

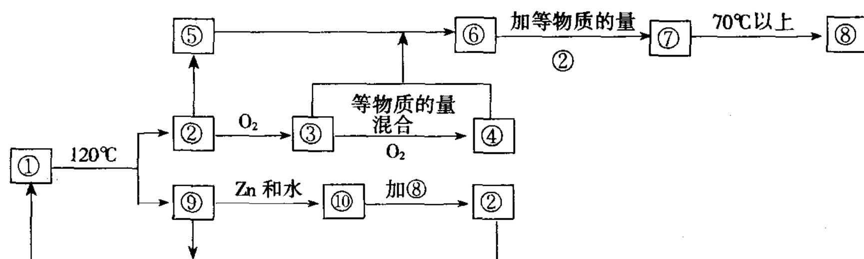
(A) 不同的单质 (B) 同位素

(C) 同分异构体 (D) 同素异形体

(4) 液氨中存在着 $2NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+$ 的平衡。科学界已成功地在液氨中加入强

碱(CsOH)和特殊的吸水剂,使液氨中的 NH_4^+ 合成 N_4 分子。请写出该反应的化学方程式________。

26. 图中①~⑨分别代表有关反应中的一种物质,请填写以下空白:



①是固体,②是气体,Mg 可在⑧中燃烧。写出以下代号物质的化学式①________
⑦________⑧________。

27. 硝酸工业尾气中氮的氧化物(NO、NO_2)是大气污染物之一。可用以下方法进行治理:$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$,$NO_2 + NO + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$。在标准状况下 A L NO_2(其中 N_2O_4 占 20%的体积)和 B L NO 的混合气体,恰好被 200 mL NaOH 溶液完全吸收。
   (1) 欲保证工业尾气全部被吸收,则 $A:B$ 的值应控制在________范围。
   (2) NaOH 溶液的物质的量浓度为________。
   (3) 试讨论 A、B 的值与生成的 $NaNO_3$(n_1 mol)和 $NaNO_2$(n_2 mol)物质的量的比值之间的关系:当生成的产物全部是 $NaNO_2$ 时,$n_2 =$________;当生成产物为 $NaNO_2$ 和 $NaNO_3$ 时,$n_2 =$________。
   (4) 在标准状况下,若有 2.016L 氮氧化物的混和物恰好与 50 mL 2.0 mol/L 的 NaOH 溶液反应完全,生成的 $NaNO_2$ 和 $NaNO_3$ 物质的量比值为 4:1,则在混合气体中 N_2O_4 和 NO_2 气体的体积比为________。

28. 假定某硝酸盐热分解后,产物为不含氮元素的固体物质和 NO_2、O_2(无其他气体)。
   (1) 该种硝酸盐受热分解后,若产生 NO_2 和 O_2 的物质的量之比为 8:1,则金属元素的价态在反应过程中是否发生了变化?
   (2) 该种硝酸盐受热分解后,产生的 NO_2 和 O_2 的物质的量之比的最小值为________。
   (3) 现取 m g $Cu(NO_3)_2$ 无水晶体,强热使其分解,得到 NO_2、O_2 和 n g 固体,将气体用水充分吸收后(没有气体剩余),得到 100 mL 溶液,则残留固体的成分可能是________;所得溶液的物质的量浓度是________(用只含 m 的代数式表示)。

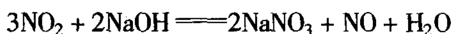
29. 甲苯在某反应器中被硝酸氧化每小时放出的氮的氧化物 NO 和 NO_2 的量分别为 3.54 kmol和 0.27 kmol。先把所得的 NO 和 NO_2 氧化再使之溶于水,制成硝酸,假定这两阶段(氧化和吸收)的效率均为 95%。
   (1) 写出由氮的氧化物制成硝酸的化学方程式________________。
   (2) 设计吸收后的尾气中含 5%的 O_2,试计算出所需的空气(O_2 的体积为 21%)的总

量(标准状况下每小时立方米)为________。

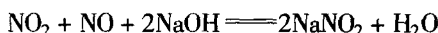
(3) 计算出在 24 小时内向环境排放的氮的氧化物的量为________ kmol。

(4) 氮的氧化物对自然环境有较大的污染,工业上传统的治理方法是采用碱溶液吸收法,你还有新的方法吗?请用方程式表示之____________________。

(5) 用烧碱溶液处理氮氧化物的有关反应如下:



$3NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + NO + H_2O$



$NO_2 + NO + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$

①令 $n(NO_2)$、$n(NO)$、$n(NaNO_3)$、$n(NaNO_2)$分别表示 NO_2、NO、$NaNO_3$、$NaNO_2$ 的物质的量,且令$\frac{NO_2}{NO} = x$,试在下表内写出 x 在不同取值范围时,$n(NaNO_3)$、$n(NaNO_2)$的值与$n(NO_2)$、$n(NO)$的关系式。

x	$n(NaNO_3)$/mol	$n(NaNO_2)$/mol

②设 NaOH 溶液为 VmL,为保证 $n(NO_2)$、$n(NO)$的混合气体被充分吸收,而无尾气,所用 NaOH 溶液的物质的量浓度的最小值为________[用 $n(NO_2)$、$n(NO)$、V 等字母表示]。

30. 磷酸根离子的结构是四面体形,称为磷氧四面体。高温下将 Na_2O 和 P_2O_5 按一定比例混合熔融,然后骤冷,可得到一种多聚磷酸盐玻璃体,称为格雷姆盐(简称格氏盐),可溶于水。在水中多磷酸根离子呈链状结构。

(1) 试画出这种离子结构示意图。

(2) 水中加入格氏盐可防止锅炉水垢的生成。当已形成水垢后,也可用格氏盐的水循环煮沸,水垢变松而脱落。试从结构分析多磷酸盐防止生成水垢以及消除水垢的原因。

(3) 写出由磷酸脱水制备不同结构多磷酸的化学方程式(设多磷酸中有 n 个 P 原子)。

(4) 20 世纪 60 年代,发现加入多磷酸钠的洗衣粉使用后会污染环境,试解释之。

(5) 当前像"活力 28"等高浓缩洗衣粉中已没有多磷酸钠,而用某种物质代替它,请写出此物质的名称。

(6) 为什么在牙膏或食品中也常加入多聚磷酸盐?

31. 有甲、乙两种相同元素组成的二元化合物,用氧气充分氧化都不残留固态物质。现在将它们以适当比例混合,测得 1 大气压、127℃时这种混合气体的密度为 0.682 5 g/L。将混合气体在氧气中充分燃烧,燃烧产物通过浓硫酸或无水氢氧化钠,失去同样质量,留下来的都是一种无色、无臭、无味的气体,在空气中不起变化。它们的体积都相当于同状态时混合气体体积的 68%。如果单独用甲燃烧,则燃烧产物通过浓硫酸后,留下的气体跟同状态时气体甲体积相同,但只有原气体重量的 7/8。根据上述实

验数据,应用化合价知识推导出甲、乙两种物质的化学式及它们在混合物中的质量百分数。

32. A、B、C、D 均为短周期元素。A、B 可形成两种液态化合物,其最简式分别为 BA 和 B_2A。A 与 D 可形成气态化合物 DA、DA_2。A、B、D 可组成离子晶体,该晶体的化学式为 $B_4A_3D_2$。其水溶液呈弱酸性。B 与 D 可形成一种极易溶于水的碱性气体 X。B 与 C 可形成极易溶于水的酸性气体 Y。已知 X 分子与 B_2A 分子中的电子数相等,Y 分子与最简式为 BA 的分子中的电子数相等。请回答:
    (1) 写出四种元素的符号:A ________,B ________,C ________,D ________。
    (2) 写出下列反应的化学方程式并标明电子转移的方向及数目。

①$C_2+(BA)_n \longrightarrow A_2$ ________________　　②$C_2+X \longrightarrow D_2$ ________________

    (3) $B_4A_3D_2$ 的化学式为________,其水溶液显酸性的离子方程式为________。
    (4) 已知液态 X 与 B_2A 相似,也可发生微弱电离,电离出含有相同电子数的粒子。X 的电离方程式为________________。

33. 用浓硝酸处理 70 g 两种金属的混合物,得到二价金属的硝酸盐,二氧化氮和 54 g 三价金属的剩余物,该物质能与碱反应并能与 67.2 L 氯气反应(SPT)形成氯化物。放出的 NO_2 同氢氧化钾反应形成混合物,其中之一能分解放出 2.8 L 氧气(SPT)并转化为另一种盐。通过计算回答金属混合物是什么。

34. 化合物 A 是白色固体,不溶于水,所含阴离子与 CO_2 为等电子体。加热剧烈分解,产生一固体 B 和气体 C。固体 B 不溶于水或 HCl,但溶于热的稀 HNO_3,得一溶液 D 及气体 E。E 无色,但在空气中变红。溶液 D 用 HCl 处理时得一白色沉淀 F。气体 C 与普通试剂不起反应,但与热的金属镁作用则生成固体 G。G 与水作用得另一种白色固体 H 及一气体 J。气体 J 使湿润的红色石蕊试纸变蓝,固体 H 可溶于稀硫酸得溶液 I。化合物 A 用 H_2S 溶液处理时,得黑色沉淀 K、无色溶液 L 和气体 C。过滤后,固体 K 溶于浓硝酸得气体 E,黄色固体 N 和溶液 M。M 用 HCl 处理得沉淀 F。滤液 L 用 NaOH 溶液处理得气体 J。请指出各字母所代表的物质。

35. K^+ 与 NH_4^+ 半径十分接近,具有同晶现象。某橙红色晶体 A,撞击会发生爆炸,并全部气化,无固体残留。A 与氢氧化钠小心加热会产生使红色石蕊试纸变蓝的气体。把 A 溶于水滴加浓盐酸,立即产生黄绿色气体,得到的气体用过量的氢氧化钠浓溶液吸收,体积减少 1/3,用带火星的木条检验之,能使其复燃。试推断 A 的化学式和有关化学方程式。

36. 有一钠盐混合溶液,可能存在的阴离子为 Cl^-、Br^-、I^-、PO_4^{3-}、CO_3^{2-}。现进行如下实验:

    取少量此溶液加入硝酸银溶液,生成黄色沉淀。再加入稀硝酸,有部分沉淀溶解,并生成气体。镁条在此气体中燃烧,有黑色烟尘出现;另用硝酸将上面混合溶液酸化后,再加入过量的硝酸银溶液,仍有黄色沉淀生成;当用苛性钠溶液恰好中和溶液的酸性时,溶液中黄色沉淀量有所增加。

    通过上面实验判断,此混合液中肯定有的钠盐是①________。与上述现象有关的所有离子方程式有②____。

37. 用含砷的白磷制备磷酸时，可以用 P_2S_5 试剂除去磷酸中的亚砷(Ⅲ)酸，试写出相应反应的化学方程式①________，②________。

38. 固体物质 A 的化学式为 NH_5，它的所有原子的最外层电子都符合相应的稀有气体原子的最外电子层结构。该物质适当加热就分解成两种气体。A 物质中的氢元素的化合价为①______；A 是②______型化合物，它的电子式是③______；A 溶于水后溶液呈④______性。

39. 某废水处理站处理含氨废水，步骤如下：

①在细菌作用下，通空气氧化废水中的氨，使其成为硝酸根离子；

②在酸性介质中，用甲醇与硝酸根离子作用，生成 N_2 和 CO_2。若在第①步反应中，氨的转化率为 95.0%，第②步反应中，硝酸根离子的转化率为 86.0%，试回答下列问题：

(1) 写出①、②两步反应的离子方程式；

(2) 若每天处理 500 m^3 含氮 34.0 mg/L 的废水，计算每天需要多少千克甲醇以及排放多少立方米(SPT)的氮气？(有效数字要准确)

40. VmL、$c$mol/L $Fe_2(SO_4)_3$ 的硫酸溶液，恰好被 25.00 mL、0.1000 mol/L 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)还原成 $FeSO_4$。再将此溶液用 0.05000 mol/L 的 $KMnO_4$ 溶液滴到 Fe^{2+} 全部转化成 Fe^{3+} 时，消耗 30.00 mL 上述 $KMnO_4$ 溶液。

(1) 写出用 $KMnO_4$ 溶液滴定时的离子方程式。

(2) 以计算结果写出盐酸羟胺与 $Fe_2(SO_4)_3$ 的硫酸溶液反应的化学方程式。

第四节　碳族元素　　硼

一、碳及其化合物

1. 碳的同素异形体

在自然界中，碳主要存在两种同素异形体——金刚石、石墨。近年来，科学家们又发现了一些新的以单质形式存在的碳，其中比较重要的是 1985 年发现的 C_{60}。C_{60}是一种由 60 个碳原子构成的分子，形似足球，是由 20 个正六边形和 12 个正五边形构成的正 32 面体。除此之外，还发现了一些结构与 C_{60}类似的碳分子，如 C_{70}、C_{84}、C_{240}、C_{540}等。

目前，人们对 C_{60}的研究已经到得了很大的进展，我国在这方面的研究也取得了重大成果，如北京大学和中国科学院物理所合作，已成功地研制出了金属掺杂 C_{60}的超导体。由于 C_{60}可以形成各种化合物，可用来制成高温润滑剂、耐热和防火材料等，可以说，C_{60}的发现对碳化学甚至整个化学领域的研究具有非常很重要的意义。

【例 2-17】 将石墨置于熔融的钾或气态的钾中，石墨会吸收钾而形成称为钾石墨的物质，其组成可以是 C_8K、$C_{24}K$、$C_{36}K$、$C_{48}K$。在钾石墨中，钾元素处于石墨层中间，因此石墨层之间被涨大，层间距离增加。下列关于钾石墨的叙述中，正确的是　(　)

(A) 钾石墨是一种离子化合物

(B) 钾石墨导电性比石墨强

(C) 钾石墨与水相遇不发生反应

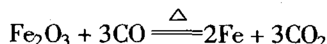
(D) C_8K、$C_{24}K$、$C_{36}K$ 和 $C_{48}K$ 互为同素异形体

【解析】 钾原子进入石墨层中后，将其价电子交给了石墨层，此时钾成为阳离子，而石墨层成为阴离子，当然是离子化合物；石墨中加入金属，当然预期其电阻比石墨要小；钾石墨遇到水，金属钾跟水剧烈反应生成氢氧化钾和氢气；同素异形体只对单质而言，D 不正确。故正确答案是 A、B。

2．一氧化碳、二氧化碳和碳酸

二氧化碳是无色无臭的气体，空气中含量约为 0.03%（体积），近年来大气中 CO_2 有所增加，被认为是全球气温升高的一大原因。CO_2 临界温度高，加压易液化，因此可用作制冷剂。工业如制碱、啤酒、饮料等生产中都要使用大量的 CO_2。CO_2 并不助燃，是目前大量使用的灭火剂，但也有其相对性，如燃着的镁条能在 CO_2 中继续燃烧。CO_2 还有酸酐的通性和弱氧化性。

一氧化碳是无色无臭气体，有剧毒，其特征化学性质是还原性和加合性。CO 是金属冶炼的还原剂：



$$Fe_2O_3 + 3CO \xlongequal{\triangle} 2Fe + 3CO_2$$

CO 能与许多过渡金属加合生成金属羰基化合物（配合物）。CO 对动物和人类的高度毒性亦产生于它的加合作用，它能与血红蛋白结合生成羰基配合物，使其失去携氧的能力。机动车排放的废气（CO、NO_x、SO_2 等）造成城市空气污染应得到重视。

3．碳酸盐

(1) 溶解性。碳酸盐有正盐和酸式盐之分。正盐中只有碱金属（除锂外）和铵的碳酸盐易溶于水，其他的碳酸盐都难溶于水；大多数酸式碳酸盐易溶于水。对难溶的碳酸盐来说，酸式盐的溶解度大于正盐，而易溶碳酸盐则相反，正盐溶解度大于酸式盐。后者由于碳酸氢盐中的 HCO_3^- 间以氢键形成二聚或多聚链状离子，从而降低了溶解度。

(2) 水解。碱金属碳酸盐溶液因水解呈碱性。当金属离子和碱金属碳酸盐溶液反应时，产物可能是正盐、碱式盐或氢氧化物，这主要取决于金属碳酸盐和氢氧化物溶解度的相对值。

若碳酸盐的溶解度小于氢氧化物的溶解度，则生成正盐。属于这类金属离子的有 Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}。例如 $Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3\downarrow$

若碳酸盐的溶解度大于氢氧化物的溶解度，则生成氢氧化物。属于这类金属离子的有 Fe^{3+}、Al^{3+}等。例如：$2Fe^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$

若碳酸盐的溶解度与氢氧化物的溶解度相近，则生成碱式盐。属于这类金属离子的有 Cu^{2+}、Mg^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}等。例如：$2Cu^{2+} + 2CO_3^{2-} + 2H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow + 2H^+$

(3) 热稳定性。碳酸盐热稳定性较差，受热即按下式分解：

$$MCO_3 \xlongequal{\triangle} MO + CO_2\uparrow$$

【例 2-18】 在过量的氧气中燃烧 1.12 L(SPT)气体 Y，燃烧后没有固体物质生成，在 27 ℃温度下，气态生成物全部被 $Ca(OH)_2$ 吸收，可以得到 6.95 g 沉淀。还是用原来的 1.12 L 气体装入一个薄膜袋里，袋和气体的总质量为 2.2 g。请确定物质 Y 的化学式。

【解析】　这是一道逻辑判断推理题。可燃性气体的相对分子质量 $Mr < \frac{2.2}{0.05} = 44$，故知组成 Y 气体的元素位于短周期中，燃烧产物无固体，知其全是非金属元素构成。由燃烧产物通入石灰水中所得沉淀知应有 C、S、F 中一种或几种的含氢化合物，其中还应该排除 C 与 S 或 S 与 F 同时出现的可能，剩下的可能是 C_xH_y 或 $C_xH_yF_z$。结合沉淀的质量进一步推断知，分子组成中只可能有一个碳原子。两碳沉淀的 $CaCO_3$ 会大于 6.95 g，而一碳化合物沉淀的 $CaCO_3$ 只有 5 g，还有 1.95 g 的沉淀物只可能是 CaF_2 ⇒化学式为 CH_3F。

二、硅及其化合物

1．自然界中的硅

硅元素分布极广，在地球上含量第二，地球上硅主要以 SiO_2 和硅酸盐形式存在，构成了地球骨架，几乎到处可以找到它的踪迹，如地表水中、矿泉水（世界著名矿泉水中均含丰富的硅，缺硅居民易患冠心病）、大气中的尘埃，以及动物的骨骼和组织、植物体内部。

动物骨灰中含有丰富硅，动物软组织中也含有微量硅。天然 SiO_2 及硅酸盐对人体无害，但无水 SiO_2 粉尘在肺组织中会使肺逐渐纤维化——硅肺病。

2．超纯硅

超纯硅主要用于：①整流器件，②二极管，③无线电器料，④太阳能电池，⑤光电池，⑥硅半导体元件，⑦大型集成电路元件。以硅为基底的 P—N 型光电池效率高。

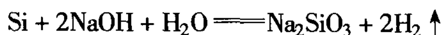
纯硅的制备：①将石英砂与碳在电炉中加热制得粗硅：$SiO_2 + 2C \xlongequal{高温} Si + 2CO\uparrow$ ②通氯气与粗硅作用，制得 $SiCl_4$：$Si + 2Cl_2 \xlongequal{\triangle} SiCl_4$　　③用氢气还原 $SiCl_4$ 制得纯硅：$SiCl_4 + 2H_2 \xlongequal{\triangle} Si(纯硅) + 4HCl$

3．硅的化学性质

常温下硅的化学性质极其稳定，超纯硅样品，长年经风霜雨雪其性质不变，仍完好如初，目前所有的太阳能电池选用硅作材料应与此相关。但熔态硅性质活泼，能夺取许多金属或非金属氧化物中的氧，可与 C、N、O、X_2、许多金属反应。熔态硅几乎能腐蚀所有常见耐温材料。

（1）常温下反应

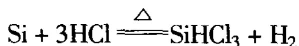
$Si + 2F_2 \xlongequal{} SiF_4$　　$Si + 4HF \xlongequal{} SiF_4 + 2H_2$



$Si + 2NaOH + H_2O \xlongequal{} Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$

（2）高温下反应

$Si + O_2 \xlongequal{\triangle} SiO_2$　　$Si + 2Cl_2 \xlongequal{\triangle} SiCl_4$



$Si + 3HCl \xlongequal{\triangle} SiHCl_3 + H_2$

$3Si + 2N_2 \xlongequal{1400\,℃} Si_3N_4$（或 SiN）　　$Si + C \xlongequal{高温} SiC$

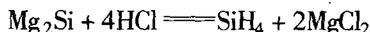
碱金属、ⅡA 族金属都可以与硅直接化合，生成 M_2Si。

还原某些氧化物：$2FeO + Si \xlongequal{\triangle} 2Fe + SiO_2$

4．硅的化合物

（1）氢化物——硅烷。硅与碳相似，有一系列氢化物。不同的有两点：①Si—H 键键能小。硅自连成键的能力比碳差，生成的氢化物比碳要少得多。②硅烷中的硅为正价，氢为负价。

硅不能与 H_2 直接化合，简单硅烷是由金属硅化物与酸反应制取：



$$Mg_2Si + 4HCl = SiH_4 + 2MgCl_2$$

硅烷无色无臭，能溶于有机溶剂，不溶于水，化学性质比甲烷活泼。主要化学性质有：

①强还原性。硅烷能与 O_2 或其他一些氧化剂剧烈反应，生成二氧化硅或硅酸盐。

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O（自燃）$$

②水解反应。硅烷不能与纯水反应，有极少量碱存在时，水解反应剧烈。

$$SiH_4 + (n+2)H_2O \xlongequal{碱} SiO_2 \cdot nH_2O + 4H_2$$

③热稳定性差。$SiH_4 \xlongequal{\triangle} Si + 2H_2$

（2）二氧化硅。硅和碳性质相似，但它们的氧化物性质却有很大差异。CO_2 是分子晶体，SiO_2 是原子晶体，并以硅氧四面体为基本结构，形成立体网状结构。

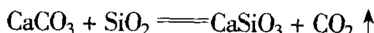
二氧化硅在自然界中大量存在，天然二氧化硅有无定形和晶体两种。硅藻土是无定形二氧化硅。晶体二氧化硅主要存在于石英矿中。紫水晶、玛瑙、碧玉等主要成分都是 SiO_2。

二氧化硅化学性质不活泼，属于难溶性酸性氧化物，是高熔点酸酐。主要化学性质有：

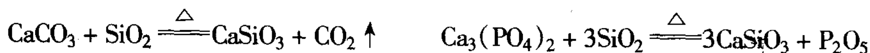
①与碱反应：$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$

②与氢氟酸反应：$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$

③与分子晶体酸酐盐反应，将分子晶体中的酸酐替换出来：



$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2\uparrow$$



$$CaCO_3 + SiO_2 \xlongequal{\triangle} CaSiO_3 + CO_2\uparrow \qquad Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 \xlongequal{\triangle} 3CaSiO_3 + P_2O_5$$

④高温下的弱氧化性：$SiO_2 + 2C \xlongequal{高温} Si + 2CO\uparrow$

【例 2－19】 A 的单质和 B 的单质在常温下剧烈反应，得到化合物 X。X 的蒸气是同温度下空气密度的 5.9 倍。X 遇到过量水剧烈反应，反应完全后的混合物加热蒸干，得一难溶化合物。后者在空气中经 1 000 ℃以上灼烧，得到化合物 Y。Y 的一种晶体的晶胞可与金刚石晶胞类比，A 原子的位置相当于碳原子在金刚石晶胞中的位置，但 Y 晶胞中 A 原子并不直接相连，而是通过 E 原子相连。X 与过量氨反应完全得到含 A 的化合物 Z。Z 在无氧条件下经高温灼烧得化合物 G，G 是一种新型固体材料。

（1）写出 X、Y、Z、G 的化学式。

（2）你预计 G 有什么用途？用一两句话说明理由。

【解析】 单质 A 和单质 B 化合得到的化合物 X 遇水时水解，得到一难溶物质，说明该难溶物为一弱碱或一弱酸，则高温灼烧得到的化合物为氧化物。又因为 Y 的一种晶体的晶胞可与金刚石类比，说明 Y 为原子晶体，属于原子晶体的含 A 元素的氧化物可能为

SiO_2,而与 A 化合的 B 应为一活泼的非金属,由其密度可推出 B 为氯元素,X 为 $SiCl_4$。

$$\frac{M_{SiCl_4}}{M_{空气}}=\frac{28.09+35.45\times 9}{28.8}\approx 5.9$$

与题给数值吻合。

X 与过量氨反应时,发生氨解,生成的 Z 为 $Si(NH_2)_4$。$Si(NH_2)_4$ 在高温灼烧条件下得到 G,它是一种新型的固体材料,通过类比是一种原子晶体,那么应该是氮化硅 Si_3N_4,从而可成为一种耐磨、耐高温的固体材料。

答案:(1) X:$SiCl_4$　Y:SiO_2　Z:$Si(NH_2)_4$　G:Si_3N_4

(2) 耐磨材料,耐高温材料。因为它是原子晶体,熔点高,密度大。

(3) 硅酸及硅酸盐。虽然二氧化硅是硅酸的酸酐,但不能由二氧化硅与水反应制得硅酸。硅酸是由硅酸盐与强酸反应制得。如硅酸钠水溶液与盐酸反应,得到白色胶状物质,一般认为此是原硅酸。反应如下:$SiO_3^{2-}+2H^++H_2O═══H_4SiO_4$

原硅酸 $Si(OH)_4$ 是一种四元酸,不稳定,分子间能部分或全部失水,即硅氧四面体顶点的四个羟基,可以两两缩水,形成长短不同的链。或三个羟基间缩水,或全方位缩水,形成偏硅酸与多聚硅酸。所以硅酸形式很多,可以用水合的 SiO_2 表示。简单的硅酸是正硅酸或叫原硅酸 $Si(OH)_4$,习惯上把 H_2SiO_3 叫硅酸,按化学上的命名应叫偏硅酸,但 H_2SiO_3 仅仅是组成的最简式,不是真实的化学式。

当我们把盐酸注入硅酸钠水溶液中制取硅酸时,并无任何现象出现,经相当长的时间,才能出现絮状沉淀。合理的解释是,起初生成的硅酸单分子是水溶的,逐渐双分子聚合,三分子聚合,最后变成多分子聚合物。多分子聚合物就一定沉淀吗?否!多聚硅酸分子中含有大量的亲水基羟基,在纳米尺寸范围形成溶胶,还是看不出有明显变化。如果我们向所得溶液中加一些电解质,如 NH_4Cl 溶液,就会出现半固状的物质,做得好可以使整个溶液冻结在一起,这种胶体胶粒与溶剂凝结在一起形成的半固状物质叫凝胶。把硅酸凝胶加热脱水可制得硅胶。硅胶多孔,有很强的吸水能力,用于气体回收、石油精炼和制备催化剂。在硅溶胶中加入氯化钴溶液,制得的凝胶为脱水蓝色硅干胶。蓝色硅干胶吸水后呈红色,常称为变色胶。

习惯上把偏硅酸盐叫硅酸盐,水溶性硅酸盐只有碱金属硅酸盐。硅酸钠的水溶液俗称水玻璃,工业上将石英砂与纯碱共熔制得,它用作肥皂的填料,保存鲜蛋及制粘胶剂。硅酸钠的最简式为 Na_2SiO_3,实际上硅酸根是聚合的$[SiO_3^{2-}]_n$,结构单元是硅氧四面体。硅酸盐就是以这种四面体单元通过不同方式组合而形成的丰富多彩的硅酸盐。

(4) 硅的卤化物。硅的卤化物有 SiX_4、Si_nX_m,除氟化硅外,其他卤化硅都易与水反应,转化为硅的含羟基化合物:$Si_nX_m+mH_2O═══Si_n(OH)_m+mHX\uparrow$,四氯化硅在军事上可用作烟幕弹。

【例 2-20】 地壳的 95%是天然硅酸盐,月球、陨石的主要成分也是如此。天然硅酸盐的酸根离子很复杂,是由不同方式结合起来的硅氧四面体所构成的。硅氧四面体可以结合成链状、环状、片状、网状等各种组成的天然硅酸盐。

硅氧四面体的表示如图 1 所示。4 个顶点各表示 1 个氧原子,硅原子在此四面体的中心,被 4 个氧原子包围,在图上没有表示出来。各点之间的连线并不代表化学键,只表

示顶点之间的空间关系，此四面体内只有 Si—O 键。

请回答下列问题：

（1）在环状结构中硅的原子数为 n，写出环状结构硅酸根离子的通式。

（2）已知绿柱石是由环状硅氧四面体构成的硅酸盐。它是含有铍、铝两种元素的复盐，酸根里含有 6 个硅原子。写出绿柱石的化学式，并在此基础上改写成氧化物相结合的形式。

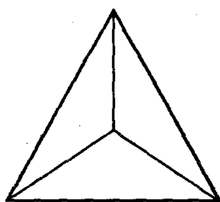


图 1

【解析】 从图 2 可以看出，在由硅氧四面体形成的环上，每个硅原子保留了两个没有被共用的氧原子，另外还有两个氧原子分别与左右两个硅氧四面体共用，因此，每个硅原子保留的氧原子数目为：

$$2+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=3$$

即如果硅原子的数目为 n，则氧原子的数目为 $3n$。构成硅氧四面体的硅原子呈 +4 价，氧原子呈 -2 价，据此可计算出酸根的氧化数。

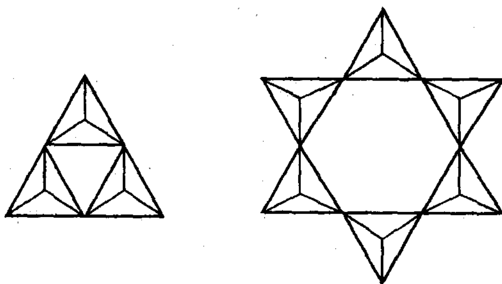


图 2

（2）将 $n=6$ 代入通式，可知绿柱石的酸根为 $(Si_6O_{18})^{12-}$，因此，两种金属的氧化数之和应为 +12。

设绿柱石的化学式为 $Be_xAl_ySi_6O_{18}$，元素铍、铝的氧化数分别为 +2，+3 价，因此可列出下式：

$$2x+3y=12$$

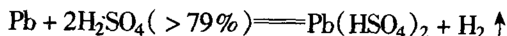
这是一个不定方程，需进行讨论求解。当 $x=1$ 时，$y=3.33$；当 $x=2$ 时，$y=2.67$，都不合理。当 $x=3$ 时，$y=2$，应是合理答案，这样可确定绿柱石的化学式为 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$。

答：（1）$(Si_nO_{3n})^{2n-}$　　（2）$Be_3Al_2Si_6O_{18}$　　$3BeO\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$

三、铅及其化合物

铅是质软、硬度不大的金属，密度很大，约为 11.43 g/cm³，有金属光泽。铅的表面常呈现暗灰色，这是由于碱式碳酸盐保护的缘故，铅的主要化学性质如下：

$$Pb+2HCl═PbCl_2+H_2\uparrow \qquad Pb+Cl_2═PbCl_2$$



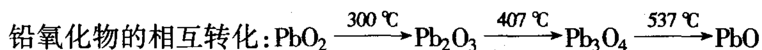
$$Pb+2H_2SO_4(>79\%)═Pb(HSO_4)_2+H_2\uparrow$$

$$Pb+4HNO_3═Pb(NO_3)_2+2NO_2\uparrow+2H_2O$$

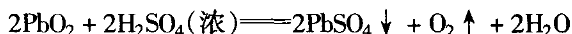
铅的氧化物主要有 PbO 和 PbO_2，都不溶于水。至于 Pb_3O_4 和 Pb_2O_3，实际上也是 PbO 与 PbO_2 按不同比例组成的，并非有其他价态。它们的氧化物都有不同程度的两性，低价偏碱性，高价偏酸性，它们的氢氧化物也是如此。

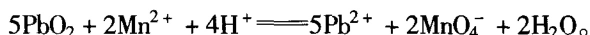
铅的氧化物见下表。

氧化物	PbO_2	$Pb_2O_3[PbO \cdot PbO_2]$	$Pb_3O_4[2PbO \cdot PbO_2]$	PbO
俗名	/	/	铅丹、红丹	黄丹、密陀僧
颜色状态	棕黑色固体	橙黄色固体	红色固体	黄红二种变体
价态	+4	+2、+4	+2、+4	+2
用途	强氧化剂、铅蓄电池	/	红色涂料	铅玻璃、陶瓷工业


铅氧化物的相互转化：$PbO_2 \xrightarrow{300\ ℃} Pb_2O_3 \xrightarrow{407\ ℃} Pb_3O_4 \xrightarrow{537\ ℃} PbO$

PbO_2 是一种强氧化剂：$PbO_2 + 4HCl(浓) = PbCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$


$2PbO_2 + 2H_2SO_4(浓) = 2PbSO_4\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O$

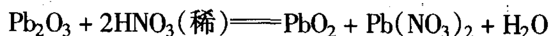

$5PbO_2 + 2Mn^{2+} + 4H^+ = 5Pb^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O$。

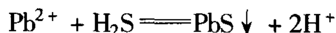
$PbSO_4$ 难溶于水，但能溶于浓硫酸和饱和 NH_4Ac 溶液：

$PbSO_4 + 2H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$　　$PbSO_4 + 2NH_4Ac = Pb(Ac)_2 + (NH_4)_2SO_4$

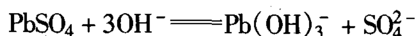
【例 2-21】 某橙黄色粉末状固体 A，放入稀硝酸中加热，产生无色溶液 B 和棕黑色沉淀 C。取出无色溶液通入硫化氢气体，有黑色沉淀 D 析出，此沉淀用水洗净后放入过氧化氢溶液中摇荡，黑色沉淀渐渐转变为白色沉淀 E；这种白色沉淀可溶于过量氢氧化钠溶液而成为无色溶液，在其中通入氯气有棕黑色沉淀生成，这种棕黑色沉淀与上述沉淀 C 有相同性质：与浓盐酸作用会产生黄绿色气体；在稀硝酸中与硫酸锰稀溶液作用会生成紫红色溶液。试写出 A、B、C、D、E 的化学式，并写出所有配平的化学方程式。

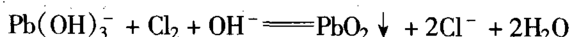
【解析】 紫红色溶液应为 MnO_4^-，在酸性条件下能把 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- 的物质有：PbO_2 和 BiO_3^-，但为棕色沉淀的则是 PbO_2，所以化合物 C 为 PbO_2。A 加入稀硝酸中加热，产生无色溶液 B 和棕色沉淀 PbO_2，有此性质的化合物有 Pb_2O_3 和 Pb_3O_4，由颜色可知 A 为 Pb_2O_3，推知 B 为 $Pb(NO_3)_2$。$Pb(NO_3)_2$ 中通入 H_2S 气体，产生的黑色沉淀 D 为 PbS；加入过氧化氢，将 -2 价的硫氧化成 SO_4^{2-}，白色沉淀 E 为 $PbSO_4$；$PbSO_4$ 溶于过量碱中，生成无色溶液 $Pb(OH)_3^-$，$Pb(OH)_3^-$ 在碱性条件下被氧化成 PbO_2。有关化学方程式如下：

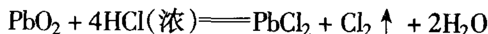

$Pb_2O_3 + 2HNO_3(稀) = PbO_2 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$

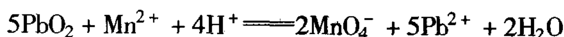

$Pb^{2+} + H_2S = PbS\downarrow + 2H^+$

$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$


$PbSO_4 + 3OH^- = Pb(OH)_3^- + SO_4^{2-}$


$Pb(OH)_3^- + Cl_2 + OH^- = PbO_2\downarrow + 2Cl^- + 2H_2O$


$PbO_2 + 4HCl(浓) = PbCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$

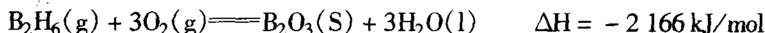

$5PbO_2 + Mn^{2+} + 4H^+ = 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$

三、硼及其化合物

硼是ⅢA 族元素，它的许多性质与硅相似，其重要的化合物有二硼烷（B_2H_6）、硼氢化锂（$LiBH_4$）、硼氢化钠（$NaBH_4$）、硼酸（H_3BO_3）。

1．B_2H_6

二硼烷是气体，常温下与硅烷相似，不稳定，易燃烧，易水解，放出大量热，为火箭或导弹的高能燃料。

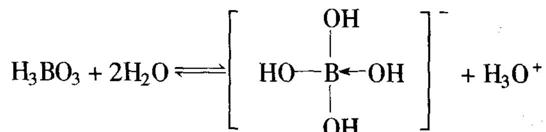


$B_2H_6(g) + 3O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(S) + 3H_2O(l)$　　$\Delta H = -2\,166\ kJ/mol$

$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3 + 6H_2$　　$\Delta H = -465\ kJ/mol$

2．H_3BO_3

硼酸是白色鳞片状晶状，有润滑性，冷水中溶解度小，加热溶解度增大。它是一元酸，由于硼是缺电子原子，有加合 OH^- 倾向，因此它的电离不是放出 H^+，而是加合一个 OH^-，生成四羟基硼酸根$[B(OH)_4]^-$和 H_3O^+ 离子：



$H_3BO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons [HO{-}B{\leftarrow}OH \text{（B 上下各连一个 OH）}]^- + H_3O^+$

H_3BO_3 酸性极弱，$K = 6 \times 10^{-10}$，加热失水生成偏硼酸 HBO_2，最终生成 B_2O_3。

3．$LiBH_4$ 与 $NaBH_4$

$LiBH_4$ 与 $NaBH_4$ 中因为有 BH_4^-（内含 H^-），是极强的还原剂，可以还原许多金属离子和有机物。

【例 2－22】 $NaBH_4$ 在有机化学中应用广泛，被称为"万能还原剂"。

（1）在 20 世纪 60 年代，德国一家药厂利用硼砂制得了它，其反应式：

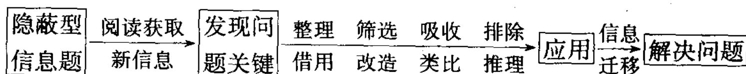
$Na_2B_4O_7 + Na + H_2 + SiO_2 \rightarrow NaBH_4 + Na_2SiO_3$。请配平它。

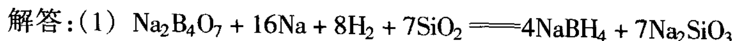
（2）$NaBH_4$ 易溶于水，并和水反应放出氢气。若以 BO_2^- 离子表示产物里硼的存在形式，试写出这个反应的离子方程式。

（3）$NaBH_4$ 和水反应的速率受温度、浓度以及溶液 pH 的控制，你认为怎样调控 pH 能制约 $NaBH_4$ 和水反应的速率？

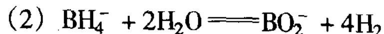
（4）$NaBH_4$ 可以将许多金属离子还原成金属，并使得到的金属沉积在金属、玻璃、陶瓷或塑料上，应用极为广泛。例如，它把镍沉积在玻璃上，形成一层镍薄膜，用于高层建筑物的太阳能电池；把金或铜沉积在塑料上形成印刷线路板。它还可还原废液里的贵重金属等。试以 Ru^{3+} 离子为例写出一个配平的化学方程式。

【解析】 本题问题情景环环相扣，层层递进，起点低，落点高，是一道隐藏型信息迁移题。解决本题的关键是要抓住 $NaBH_4$ 中氢的 -1 价。解决信息迁移题的一般思路可抽象成：



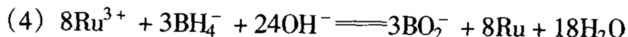


解答：（1）$Na_2B_4O_7 + 16Na + 8H_2 + 7SiO_2 \longrightarrow 4NaBH_4 + 7Na_2SiO_3$



（2）$BH_4^- + 2H_2O \longrightarrow BO_2^- + 4H_2$

（3）溶液的 pH 越大，$NaBH_4$ 和水反应越慢



（4）$8Ru^{3+} + 3BH_4^- + 24OH^- \longrightarrow 3BO_2^- + 8Ru + 18H_2O$

训练题

1. 某二价金属的碳酸盐和碳酸氢盐的混合物与足量盐酸反应，消耗的 H^+ 和产生 CO_2 的物质的量之比为 5:4，则该混合物中碳酸盐和碳酸氢盐的物质的量之比是　（　）
   (A) 1:5　(B) 2:3　(C) 3:4　(D) 4:5
2. 熔融烧碱应用的器皿是　（　）
   (A) 石英坩埚　(B) 普通玻璃坩埚　(C) 生铁坩埚　(D) 陶瓷坩埚
3. 下列各物质与其用途对应不正确的是　（　）
   (A) 二氧化硅晶体—吸附剂　(B) 硅—变压器铁芯
   (C) 石英—光导纤维　(D) 硅酸钠—玻璃
4. 人造骨是一种新型无机非金属材料，它类似于人骨和天然牙的性质和结构。人造骨依靠从人体液中补充某些离子形成新骨，然后在骨骼界面发生分解、吸收、析出等反应，实现骨骼牢固结合。人造骨植入人体内需要吸收人体中某些离子形成新骨，这些离子是　（　）
   (A) Ca^{2+}　(B) Cl^-　(C) Na^+　(D) PO_3^{3-}、Cl^-
5. 将 1 体积的一种气体与 10 体积 O_2 混合后，依次通过足量 NaOH 溶液的洗气瓶和盛有足量灼热铜屑的试管，最后得到的尾气可以是　（　）
   (A) Cl_2　(B) N_2　(C) CO　(D) CO_2
6. 将适量 CO_2 气体分别通入①$CaCl_2$ 溶液　②Na_2SiO_3 溶液　③$Ca(ClO)_2$ 溶液　④饱和 Na_2CO_3 溶液，其中有白色沉淀析出的是　（　）
   (A) ①②③④　(B) ②③　(C) ②③④　(D) ①②③
7. 近来查明，二氧化三碳（C_3O_2）是金星大气层的一种成分。下列有关说法错误的是　（　）
   (A) 二氧化三碳的结构式是 O═C═C═C═O
   (B) C_3O_2、CO、CO_2 都是碳的氧化物
   (C) C_3O_2 和 CO 一样可以燃烧生成 CO_2
   (D) C_3O_2、CO_2 都是碳酸的酸酐
8. 为了使鸡蛋保鲜，可在蛋壳表面上涂一层水玻璃溶液，这是利用了水玻璃的　（　）
   (A) 氧化性　(B) 还原性　(C) 稳定性　(D) 水解性
9. 铅在何种酸的溶液中溶解得最快　（　）
   (A) 醋酸　(B) 磷酸　(C) 硫酸　(D) 盐酸
10. 电石与水反应，生成乙炔和氢氧化钙。现有 Mg_2C_3、Al_4C_3，它们都是离子型化合物，则它们的水解产物正确的是　（　）
    (A) Al_4C_3 水解生成甲烷和氢氧化铝　(B) Mg_2C_3 水解生成甲烷和氢氧化镁
    (C) Al_4C_3 水解生成丙炔和氢氧化铝　(D) Mg_2C_3 水解生成丙炔和氢氧化镁
11. $3NH_4Cl + 3BCl_3 \xrightarrow{\text{氯苯 } 140℃} H_3B_3N_3Cl_3 \xrightarrow{CH_3MgBr} H_3B_3N_3(CH_3)_3$（简写为 P），则 P 可能有的几何异构体的种类为　（　）
    (A) 4　(B) 5　(C) 6　(D) 7

12．欲除去 CO_2 气体中混入的 H_2S、HCl 和水蒸气，应选用的试剂依次为 （　　）

（A）Na_2CO_3、$CaCl_2$、$CuSO_4$　（B）$NaHCO_3$、$CaCl_2$、碱石灰

（C）$CuSO_4$、$NaHCO_3$、P_2O_5　（D）Na_2CO_3、浓 H_2SO_4、$CaCl_2$

13．用纯金属与相应的酸反应，不能直接生成的盐是 （　　）

（A）$SnCl_4$　（B）$AgNO_3$　（C）$Pb(HSO_4)_2$　（D）$CuSO_4$

14．下列物质中含有硅酸盐的是 （　　）

（A）硅藻土　（B）石英　（C）水玻璃　（D）硅胶

15．下列物质溶于水后，无气体生成的是 （　　）

（A）Al_2S_3　（B）$NaHCO_3$　（C）Na_2SO_3　（D）Na_2O_2

16．某无色混合气体，依次通过浓硫酸和过氧化钠后，气体的体积均缩小（压强不变），颜色加深，则该混合气体是 （　　）

（A）H_2O 气、NO、N_2　（B）CO、NO、NH_3

（C）NH_3、NO、CO_2　（D）H_2S、HCl、CO

17．海战中为了进行掩蔽，常喷放 $SiCl_4$ 和液氨，形成浓厚的烟幕。请说明原理并写出有关反应的化学方程式________________________________。

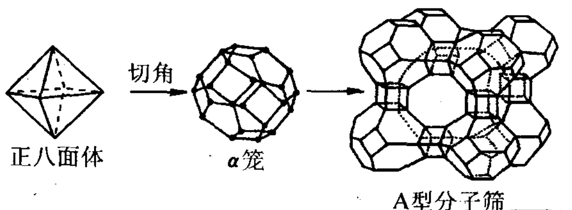
18．BGO 是我国研制的一种闪烁晶体材料，曾用于诺贝尔奖获得者丁肇中的著名实验，它是锗酸铋的简称。已知：①在 BGO 中，锗处于最高价态；②在 BGO 中的铋跟氯形成某种共价化合物时所呈的价态相同，在此氯化物中铋所有原子最外层均达 8 电子稳定结构；③BGO 可看成是由锗和铋两种元素的氧化物所形成的复杂氧化物，且在 BGO 晶体的化学式中，这两种氧化物所含氧的总质量相同。请回答：

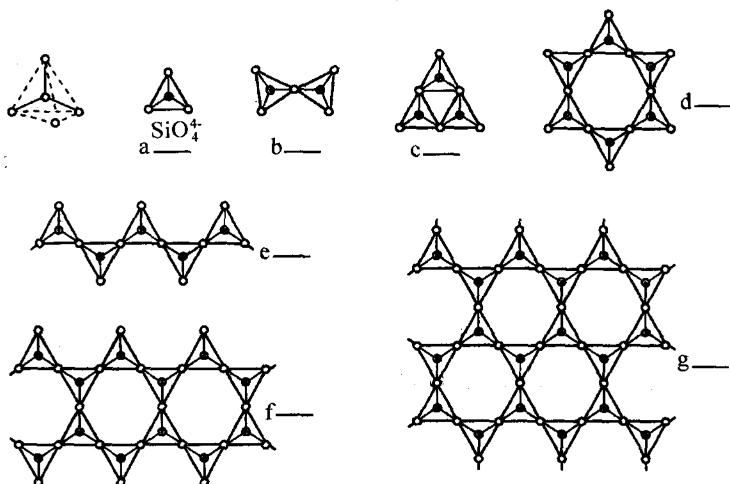
（1）锗和秘元素符号分别是________和________。

（2）BGO 晶体的化学式________。

（3）BGO 晶体中所含铋氧化物的化学式为________。

19．在所有的硅酸盐矿物中，硅原子都和 4 个氧原子结合成四面体的 SiO_4 基团。硅酸盐矿物可以看成是 SiO_4 四面体基团共顶形成 Si—O—Si 结构单元的岛状硅酸盐 a，低聚硅酸盐（b—d）链接形成硅酸盐 e，层状硅酸盐 f，三维骨架结构硅酸盐 g-沸石与分子筛。分子筛可看成是由正八面体 b 切角形成的 α 笼，A 型分子筛是由 α 笼共用四元环相连而成的立方体。其中八元环是 A 型分子筛的主要窗口。请写出 b、c、d、e、f、g、A 型分子筛的化学式。





20. 等电子原理认为：具有相同价电子数的粒子往往具有相似的结构。$B_3N_3H_6$ 与 C_6H_6 具有相同的价电子数，试写出 $B_3N_3H_6$ 的结构简式________，其二氯取代物有________种同分异构体。

21. 质量为 1.52 g 的含两种固态单质的混合物与过量的盐酸反应，放出一种体积为 0.896 L 的气体，反应后还有 0.56 g 残余物不溶于剩余的酸。

    在另一实验中，1.52 g 同样的混合物与过量的 10% NaOH 溶液反应，这时有 0.896 L 的气体放出，并有 0.96 g 不溶的残留物。

    在第三个实验中，1.52 g 起始混合物隔绝空气加热到高温，这时生成一种化合物，该化合物在盐酸中全部溶解并放出 0.448 L 的一种易自燃的未知气体。将所得的气体通入 1 L 充满氧气的密闭容器中，该未知气体与氧气反应后，容器中的压力明显减小。

    请写出上述各反应的化学方程式，并用计算证明其正确性（气体可以认为处于标准状况下，相对原子质量取整数）。

22. (1) 标准生成热是指某温度下，由处于标准状态的各种元素的最稳定状态的单位物质的量（1 mol）纯物质的热效应。放热用“ - ”表示，吸热用“ + ”表示。已知碳的三种同素异形体为金刚石、石墨和 C_{60}，它们的密度分别为 3.514、2.2661、1.618 g/cm^3；标准生成热依次是 +1.987、0、+2.280 kJ/mol。

    ①标准状态下最稳定的碳单质是________，理由是________。

    ②由石墨转化为金刚石的条件是________（从温度和压强角度填），理由是________。

    ③由石墨转化为 C_{60} 的条件是________，理由是________________。

    ④能溶于有机溶剂的是________，理由是________________。

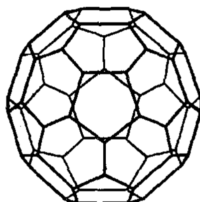
    (2) C_{60} 分子是球状多面体，如下图所示。该结构的建立是基于以下考虑：

    ①C_{60} 分子中每个碳原子只跟相邻的 3 个碳原子形成化学键；

    ②多面体只有五边形和六边形；

③多面体的顶点数、面数和棱边数的关系，遵循欧拉定理：

顶点数 + 面数 = 棱边数 + 2



根据上述，可推知 C_{60}有 12 个五边形和 20 个六边形，C_{60}分子所含的双键数为 30。请回答下列问题：

Ⅰ. 固体 C_{60}与金刚石相比，熔点较高的是________，理由是________________。

Ⅱ. 估算 C_{60}与 F_2 在一定条件下能否发生反应生成 $C_{60}F_{60}$________（填“能”与“否”），理由是________。

Ⅲ. 通过计算，确定 C_{60}所含单键数。C_{60}分子中所含的单键数为________。

Ⅳ. C_{70}分子也已制得，它的分子结构模型可以与 C_{60}同样考虑而推知。通过计算确定 C_{70}分子中所含的五边形数为________，六边形数为________，C—C 键数为________，C ═ C 键数为________。

23. 沸石是一类多孔的二氧化硅的某些 Si 原子被 Al 取代形成的缺陷骨架。所有硅和铝均具有四面体配位，氧的两端则连接硅或铝。当一个铝原子插入骨架时，三价阳离子便产生一个负电荷。为平衡骨架负电荷，必须有阳离子。这些阳离子被称为“电荷平衡离子”。这些阳离子与骨架之间的作用力具有高度离子性，因此是可以被交换的。

例如，含钠（Na^+）沸石（钠沸石），通过与稀 $CuCl_2$ 溶液在加热（60℃～80℃）搅拌下，可交换阳离子 Na^+ 为 Cu^{2+}，成为“铜交换沸石，Cu^{2+} 沸石”。

(1) 沸石广泛应用于净化工业，用来除去硬水中的钙离子，如沸石（Ⅰ）的 Si/Al = 1，而沸石（Ⅱ）的 Si/Al = 2，问哪种沸石除去钙阳离子更有效？

(2) 可交换阳离子为质子的沸石，在石油炼制过程中也用作酸催化剂，问酸强度较强的沸石 Si/Al 的比是高的还是低的？

(3) 在通常条件下，沸石的孔为水分子填充着。这种所谓“沸石水”加热至 200 ℃～300 ℃可以交换的阳离子类型和沸石孔径大小有关。Si/Al 比低的脱水沸石广泛应用于气体分离的交换过程中的干燥剂。对于 Si/Al 比相同，可交换阳离子为 Li、Na、K 的沸石，问哪种吸水更有效？

24. 1991 年，Langmuir 提出：“凡原子数与总电子数相等的物质，则结构相同，物理性质相近”，此为等电子原理。相应的物质，互称为等电子体。$(BN)_3$ 是一种新的无机合成材料，它与某单质互为等电子体。工业上制造 $(BN)_3$ 的方法之一是用硼砂（$Na_2B_4O_7$）和尿素在 1 073 K～1 273 K 反应，得到 $\alpha-(BN)_3$ 及其他元素的氧化物。$\alpha-(BN)_3$ 可作高温润滑剂、电气材料和耐热的涂层材料等。如在高温高压条件下反应，可制得 $\beta-(BN)_3$，$\beta-(BN)_3$ 硬度特高，是作超高温耐热陶瓷材料、磨料、精密刃具的好材质。试问：

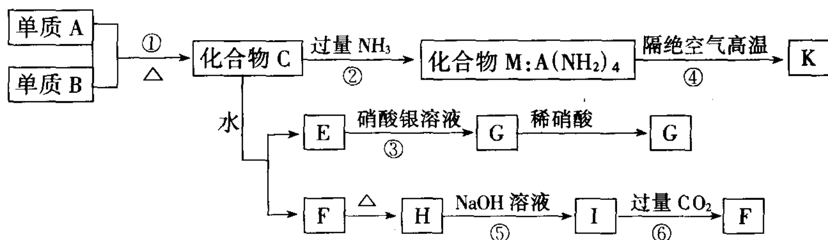
(1) 它与什么单质互为等电子体？

(2) 写出硼砂和尿素的反应方程式；

(3) 根据等电子原理画出 $\alpha-(BN)_3$ 和 $\beta-(BN)_3$ 的构型。

25. 材料科学是近年来与化学有关的科学研究的热点，某新型无机非金属材料由两种非金属元素组成，它是一种超硬物质，具有耐磨、耐腐蚀、抗冷热冲击、抗氧化的特性。

下图所示为生产过程,G、F、H 均难溶于水且为白色粉末,图中除 M、K(均含 A 元素)外,均为中学化学常见物质。



请回答下列问题:

(1) 指出 K 所属晶体类型________,K 晶体中 A 原子周围化学键的键角均相等,键角值为________。

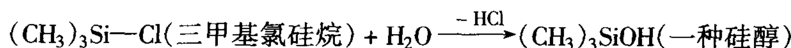
(2) 写出化学式:单质 B ________,化合物 F ________。

(3) 写出下列反应的离子反应方程式:反应③____________,反应⑤____________。

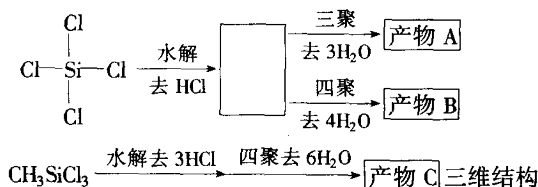
(4) 写出④的化学方程式________________________________。

26. 铅是第六周期ⅣA 族元素,具有 +2, +4 两种氧化态。溶液里的 Pb^{2+} 遇到铬酸钾(K_2CrO_4)生成黄色沉淀(铬黄颜料),很灵敏。PbO_2 是铅蓄电池的阳极材料,它能将 $MnSO_4$ 氧化成锰的高价化合物。现有铅的氧化物"铅丹"即 Pb_3O_4。请设计简捷的实验方法证明 Pb_3O_4 中铅的价态。

27. 有机卤硅烷比卤代烷更容易水解:


$(CH_3)_3Si—Cl$(三甲基氯硅烷) + $H_2O \xrightarrow{-HCl} (CH_3)_3SiOH$(一种硅醇)

各种硅酸都容易发生分子间失水生成 Si—O—Si 键,而不是生成 Si—Si 键或 Si ═ O 键。请写出下列产物的结构简式:



CH_3SiCl_3 —水解去 3HCl— 四聚去 $6H_2O$ → 产物 C 三维结构

28. 有一 PbO 和 PbO_2 的混合物,用高锰酸钾法测定其含量。称取该样品 0.689 0 g,加入 20.00 mL 0.250 0 mol/L 草酸溶液,将 PbO_2 还原为 Pb^{2+},然后用氨水中和溶液使全部 Pb^{2+}形成 PbC_2O_4 沉淀。过滤后将滤液酸化,用标准 $KMnO_4$ 溶液滴定,用去 0.040 0 mol/L $KMnO_4$溶液 10.20 mL。沉淀溶解于酸中再用同一 $KMnO_4$ 溶液滴定,用去 30.25 mL。计算样品中 PbO 和 PbO_2 的百分含量。

29. 某 14 mg 黑色固体 A 与浓 NaOH 共热时产生 22.4 mL 无色气体 B(SPT)。A 燃烧的产物为白色固体 C,C 与氢氟酸作用时,能产生一无色气体 D,D 通往水中时产生白色沉淀 E 及溶液 F,E 用适量的 NaOH 溶液处理可得溶液 G,G 加入 NH_4Cl 溶液时 E 重新沉淀。溶液 F 加过量的 NaCl 时,得一无色晶体 H。试确定各字母所代表的相应物质并用化学方程式表示各反应的变化。

30. 铅放入稀硫酸中，由于生成不溶于稀硫酸的硫酸铅覆盖在铅表面而使反应停止。但在实验中发现铅可溶于过量浓硫酸中，其原因是____________________________；$PbCl_2$也可溶于盐酸中，原因是____________________。

31. 一定量的PbS放进焙烧炉内燃烧，这时有SO_2放出，当进行到一定程度时，停止供应空气，取炉内固体物质分析，得知为PbS、PbO、$PbSO_4$三种物质的混合物。在不供应空气的条件下，提高对固体物质的加热温度，这时又有SO_2放出，同时得到金属铅，根据以上反应事实，写出全过程的化学方程式。

第五节　碱金属　碱土金属　铝

一、单质

1. 碱金属物理性质

碱金属单质除铯略带金黄色外，都是银白色。它们质地柔软，密度小，属于轻金属，锂、钠、钾的密度比水小，除锂外都保存在煤油里；熔点低（最高为180.5℃，最低的铯只有28℃）；导电导热性好（钠、钾合金在室温下是液体，有较大的比热和良好的热传导性，用于核反应堆中作冷却剂）；外层电子受核控制力小，最易失去，铷、铯受可见光照射能放出电子，这一现象叫光电效应，常用于自动控制系统的光控开关材料。

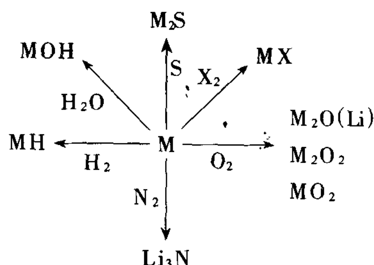
2. 焰色反应

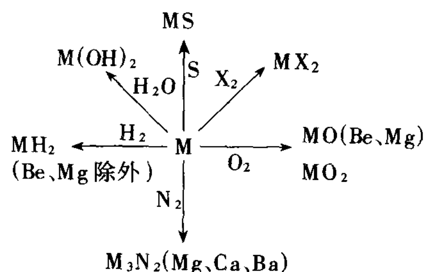
金属单质或化合物在灼烧时使火焰呈特殊颜色的变化叫焰色反应。高温灼烧时，蒸发成气态原子，进一步吸收火焰提供的能量，使其最外层电子处于激发态，激发态电子不稳定，回到能量低的状态向外辐射能量，这种辐射的波长因元素的种类不同而呈现不同的颜色。利用这种特性可以鉴别元素，制成焰火、信号弹。

常见金属的焰色：钠为黄色，钾为浅紫色，钙为砖红色，钡为黄绿色，铜为绿色。

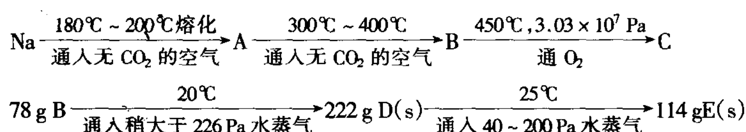
3. 化学性质

碱金属位于周期表的ⅠA族，最外层只有1个电子，它们的化学性质（或物理性质）都很相似，递变规律性强。碱土金属元素化学性质也很相似。它们的单质在室温下能迅速与卤素、氧气、水反应，加热时能同氢气反应形成离子型氢化物MH，碱土金属生成MH_2。化学性质可用下面的关系图表示：





【例2-23】　金属钠经历了如下一系列变化：



写出各物质的化学式：

A ________，B ________，C ________，D ________，E ________。

【解析】 解题既要依据常规，又要突破常规，切不可囿于常规。依据题给信息，多角度联想，考虑可能性，尔后逐一分析，寻求最佳或多重答案。熔态钠在低温下与空气反应生成氧化钠的可能性很大，温度继续升高，氧气含量加大，Na_2O 向 Na_2O_2、NaO_2 转化的可能性增大，由于 Na^+ 的半径较小，生成 NaO_3 可能性不大，所以 A、B、C 分别为 Na_2O、Na_2O_2、NaO_2。Na_2O_2 与水相遇，按常规发生歧化反应 $2Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4NaOH + O_2$，那么 D 则是 $NaOH \cdot mH_2O$，$m = \left(222 - \frac{78}{78} \times 80\right) \div 18 = 7.89$。若视 D 为 $Na_2O_2 \cdot nH_2O$，则 $n = 8$ 更为合理。此种思考就是突破常规。D→E 升温减压过程，有三种可能性变化：一是失去结晶水；二是发生反应：$Na_2O_2 \cdot 8H_2O \longrightarrow NaOH \cdot mH_2O + O_2$；三是既发生反应，又失结晶水，$Na_2O_2 \cdot 8H_2O \longrightarrow NaOH \cdot mH_2O + O_2 + H_2O$。经推算是第一种情况。所以 D、E 分别是 $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$、$Na_2O_2 \cdot 2H_2O$。

二、单质性质的深化与扩展

1．碱金属与盐反应

碱金属与盐反应分两种情况。①与盐溶液反应。先是碱金属单质与水发生置换反应，然后再发生复分解反应：$2M + 2H_2O = 2MOH + H_2$，$M^{n+} + nOH^- = M(OH)_n$。②把盐中的金属元素置换出来，则需要熔态置换：MCl_n(熔态) + nNa $\xrightarrow{高温}$ M + nNaCl

2．与"酸性"氢化物反应

碱金属与酸性氢化物都能反应，置换出氢。酸性氢化物种类很多，如非氧化性酸、水、醇、液氨、炔等。其反应快慢顺序是：酸 > 水 > 醇 > 液氨 > 炔。这在某种程度上与水相似，可运用类比方法掌握之。如：$M + H_2O \longrightarrow MOH + H_2$，　$M + ROH \longrightarrow ROM + H_2$，　$M + C_2H_2 \longrightarrow M_2C_2 + H_2$

3．锂铍的特殊性

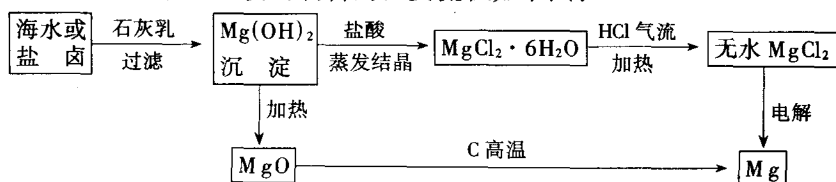
锂、铍与同族元素相似程度，不及锂与镁，铍与铝的相似程度，这是元素周期中重要的两对对角线元素。参见下表：

	Ⅰ组			Ⅱ组	
	Li	Mg		Be	Al
与氧反应	只生成普通氧化物		与氧反应	在空气中、浓硫酸、浓硝酸中钝化，生成保护膜	
与 N_2 反应	金属氮化物，作为除氮气试剂				
与水反应	反应缓慢，生成物溶解度小		氧化物	高熔点、高硬度，作耐火材料	
成键特征	共价成分比同族其他元素多		氢氧化物	两性，受热分解	

	Ⅰ组			Ⅱ组	
	Li	Mg		Be	Al
氢氧化物	中强碱，受热分解		成键特征	共价成分比同族其他元素多	
碳酸盐	难溶，受热分解		水溶性	水溶性盐都水解	
阳离子	半径小，极化力强，水合热大		碳化物	水解产物都有甲烷生成	
其他	氟化物、亚硫酸盐、硅酸盐难溶		卤化物	除氟化物外，都是共价化合物	

4. 单质的制备

碱金属和碱土金属单质的制备，一是电解法，二是热还原法。钠、镁、钙等，都是利用电解它们的熔态氯化物来制取的。如 $2NaCl \xlongequal{电解} 2Na + Cl_2$，$MgCl_2 \xlongequal{电解} Mg + Cl_2$。钾和钾以下的碱金属单质的制备，是用钠还原法：$MCl(熔融) + Na \rightleftharpoons NaCl + M$。它们之所以不用电解法制备，主要原因是：①钾、铷易溶解在它们的氯化物中，难以分离；②钾、铷电解时易生成超氧化物，与电解的金属接触发生爆炸；③热还原制备不能用金属活泼性解释。锶和钡是用铝热法还原制取的。镁的制备的主要流程如下图：



有关反应式为：$Mg^{2+} + 2OH^- \xlongequal{} Mg(OH)_2\downarrow$　　$Mg(OH)_2 + 2HCl \xlongequal{} MgCl_2 + 2H_2O$

$MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{HCl 气流} MgCl_2 + 6H_2O$　　$MgCl_2(熔融) \xrightarrow{电解} Mg + Cl_2$

【例 2-24】 (1) 1 200℃时，Si 还原 MgO 为 Mg(沸点 1 105℃)。锻烧白云石($MgCO_3 \cdot CaCO_3$)得 $MgO \cdot CaO$，再以 $MgO \cdot CaO$ 为原料与硅在 1 200℃时反应制得 Mg。这比以 MgO 为原料较容易获得 Mg，为什么？

(2) $MgO \cdot CaO$ 的另一工业用途是用来富集海水里的镁。将海水通过装有 $MgO \cdot CaO$ 的过滤槽，镁就会被截留下来，请写出该反应的离子方程式。海水里的什么阴离子对这个反应向右进行有利？

【解析】 (1) 从题给信息可知，硅能从氧化镁中还原出镁，同时生成二氧化硅：$2MgO + Si \xrightarrow{加热} 2Mg + SiO_2$。若以 $MgO \cdot CaO$ 为原料与硅在 1 200℃时反应，此时产生的二氧化硅会与氧化钙结合成硅酸钙：$CaO + SiO_2 \xrightarrow{加热} CaSiO_3$，使还原反应变得容易。

(2) $MgO \cdot CaO + Mg^{2+} + 2H_2O \xlongequal{} 2Mg(OH)_2 + Ca^{2+}$

硫酸根离子。因为 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 结合成微溶的硫酸钙，导致平衡右移。

三、碱金属的化合物

1. 氧化物

碱金属氧化物的性质见下表所列。

	普通氧化物	过氧化物	超氧化物	臭氧化物
化学式	M_2O	M_2O_2	MO_2	MO_3
颜色	白色	淡黄色	橙色	橘红色
类别	碱性氧化物	特殊氧化物，强氧化性，在特定条件下有还原性		
与水反应	$M_2O + H_2O \longlongequal 2MOH$	$M_2O_2 + H_2O \longrightarrow MOH + O_2$	$MO_2 + H_2O \longrightarrow MOH + O_2$	$MO_3 + H_2O \longrightarrow MOH + O_2$
与 CO_2 反应	$M_2O + CO_2 \longrightarrow M_2CO_3$	$M_2O_2 + CO_2 \longrightarrow M_2CO_3 + O_2$	$MO_2 + CO_2 \longrightarrow M_2CO_3 + O_2$	$MO_3 + CO_2 \longrightarrow M_2CO_3 + O_2$
与 SO_2 反应	$M_2O + SO_2 = M_2SO_3$	$M_2O_2 + SO_2 \longrightarrow M_2SO_4$	$MO_2 + SO_2 \longrightarrow M_2SO_4$	$MO_3 + SO_2 \longrightarrow M_2SO_4$
与还原性酸反应	$M_2O + HI \longrightarrow MI + H_2O$	$M_xO_y + HI \longrightarrow MI + I_2 + H_2O$		
与高锰酸钾反应	/	能使酸性高锰酸钾溶液褪色		

2．氢氧化物

碱金属氢氧化物都是强碱，具有强腐蚀性，故又叫苛性碱。除具有碱的通性外，其水溶液还能：①与非金属单质反应：歧化的有 X_2、S、P_4，能置换出氢的有 B 和 Si。

$B + MOH + H_2O \longrightarrow MBO_2 + H_2\uparrow$　　$Si + MOH + H_2O \longrightarrow M_2SiO_3 + H_2\uparrow$

②与金属单质发生置换反应（如 Be、Al、Zn 等）：$OH^- + M + H_2O \longrightarrow M(OH)_n^{x-} + H_2$

3．碱金属和碱土金属盐

（1）碱金属盐的共性

①晶型：绝大多数的碱金属盐都是离子化合物，只有部分锂盐和铍盐是共价化合物，其中铍盐的共价化合物更多。

②颜色：碱金属离子均无色，若有色是阴离子引起的。如 $KMnO_4$、$K_2Cr_2O_7$。

③溶解性：碱金属盐类常见的都是水溶性的，极少数盐难溶，如 $KClO_4$。

④热稳定性：碱金属盐除硝酸盐和锂的部分盐外，一般都比较稳定。

⑤形成复盐：多数易形成复盐。如光卤石 $KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O$，明矾 $KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$。

⑥水解性：除锂外，其他碱金属离子都不水解。

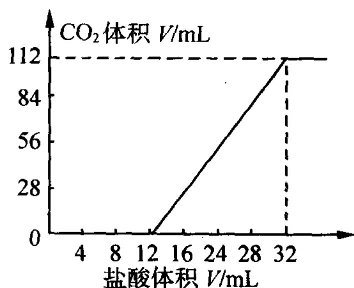
（2）几种重要的盐

①碳酸盐：除碳酸锂外，碱金属碳酸盐都水溶，水溶性碳酸盐都水解；Na_2CO_3 溶解性比 $NaHCO_3$ 好，其他都是正盐溶解性差于酸式盐。现以钠为例将其正盐与酸式盐作一比较。

	Na_2CO_3	$NaHCO_3$
颜色、状态	白色固体	
溶解性	易溶于水	可溶于水

	Na_2CO_3	$NaHCO_3$
热稳定性	难分解	易分解：$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$
水解	呈碱性：$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$	弱碱性：$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$
与酸反应	易 $CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HCO_3^- \longrightarrow CO_2 + H_2O$	易 $HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$
与 NaOH 反应	不反应	$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$
与 $Ca(OH)_2$ 反应	$CO_3^{2-} + Ca^{2+} = CaCO_3$	$HCO_3^- + Ca^{2+} + OH^- \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$
与 $Al_2(SO_4)_3$ 反应	双水解，水解均生成 $Al(OH)_3 + CO_2$	
相互转化	$Na_2CO_3 \underset{加热或加碱}{\overset{CO_2+H_2O}{\rightleftharpoons}} NaHCO_3$	

【例 2－25】 今有碱金属的两种碳酸盐和碱土金属的一种不溶性碳酸盐组成的混合物。取 7.560 g 该混合物与过量盐酸完全反应，放出 CO_2 体积为 1.344 L(标准状况下)。另取等质量的原混合物加水搅拌，可滤出不溶性盐 1.420 g。



(1) 取过滤后的滤液 1/10 体积，向其中缓慢滴加 0.250 0 mol/L 的盐酸，同时记录放出的 CO_2 体积(标准状况下)和消耗盐酸体积，得到如右图所示的曲线。通过计算确定这两种金属碳酸盐的化学式。

(2) 将滤出的不溶性盐(1.42 g)投入到 2.500 mol/L 盐酸中，消耗盐酸 16.00 mL。通过计算确定不溶性碳酸盐的化学式。

【解析】 解决本题的关键是读懂图中曲线的内涵。

(1) 由图示横坐标 0～12，12～32 的盐酸体积推知，原混合物由碳酸正盐和酸式碳酸盐组成。其反应式：$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$，$HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O$。由图示分析知：在碱金属碳酸盐中，$n(CO_3^{2-}) = 0.25 \times 0.012 \times 10 = 0.03$ mol，$\frac{112}{1\,000} \times \frac{10}{22.4} - 0.03 = n(HCO_3^-) = 0.02$ mol，两种碱金属碳酸盐质量：$7.56 - 1.42 = 6.14$ g。设两种碳酸盐中金属元素相对原子质量为 Ar(X)、Ar(Y)，则有

$[2Ar(X) + 60] \times 0.03 + [Ar(Y) + 61] \times 0.02 = 6.14$ g

$[2Ar(Y) + 60] \times 0.03 + [Ar(X) + 61] \times 0.02 = 6.14$ g $\Rightarrow Ar(X) = Ar(Y) = 39$

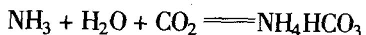
所以两种碳酸盐必为 K_2CO_3 和 $KHCO_3$。

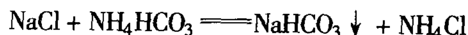
(2) 设不溶性碳酸盐为 MCO_3，$MCO_3 + 2H^+ = M^{2+} + CO_2 + H_2O$，$MCO_3$ 的式量为：

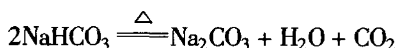
$\frac{1.42 \times 2}{2.5\ mol/L \times 16 \times 10^{-3}\ L} = 71$ g/mol，不合理，舍去。

设碳酸盐为 $M_2(OH)_2CO_3$，式量为：$\frac{1.42\ g \times 4}{2.5\ mol/L \times 16 \times 10^{-3}\ L} = 142 \Rightarrow M = 24$ 即镁。

工业制纯碱的基本程序是：在冷却的饱和食盐水中通氨气，饱和后再压入 CO_2 气，让 $NaHCO_3$ 结晶析出，煅烧 $NaHCO_3$ 即得产品。


$NH_3 + H_2O + CO_2 = NH_4HCO_3$


$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$



$2NaHCO_3 \xlongequal{\triangle} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$

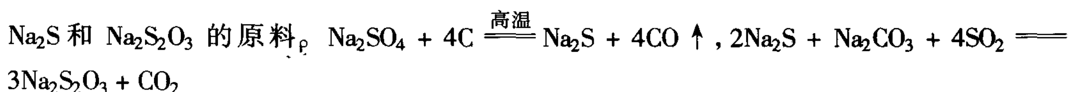
碱土金属碳酸盐都难溶于水，但能溶于强酸性溶液，受热都能分解，同族从上到下稳定性增强。在自然环境中常发生以下反应：

$MCO_3 + 2H^+ \xlongequal{} M^{2+} + H_2O + CO_2$　　　$MCO_3 \xlongequal{\triangle} MO + CO_2\uparrow$

$MCO_3 + H_2O + CO_2 \xlongequal{} M(HCO_3)_2$

这些反应创作出天下奇洞、秀峰、石钟乳，同时也增加了水体的硬度。

②硫酸盐：无水硫酸钠又名元明粉，大量用于玻璃、造纸、水玻璃、陶瓷工业，也是制造



Na_2S 和 $Na_2S_2O_3$ 的原料。$Na_2SO_4 + 4C \xlongequal{高温} Na_2S + 4CO\uparrow$，$2Na_2S + Na_2CO_3 + 4SO_2 \xlongequal{} 3Na_2S_2O_3 + CO_2$

无水硫酸钠在空气中易吸收水蒸气生成 $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$。十水硫酸钠俗名芒硝，医药上用作泻盐，其熔点为 32.38℃，高于此温度晶体熔化形成溶液；低于此温度，溶液又复结成晶体十水硫酸钠，利用此特性可作为保温材料。

硫酸钙的二水合物 $CaSO_4\cdot 2H_2O$ 俗称石膏，加热到 120℃部分失水生成熟石膏 $2CaSO_4\cdot H_2O$：$2[CaSO_4\cdot 2H_2O] \xlongequal{\triangle} 2CaSO_4\cdot H_2O + 2H_2O$

熟石膏与水混合成糊状物后，凝固又重新生成石膏而硬化并膨胀。所以熟石膏可用于创造模型、塑像、粉笔和医用石膏绷带，还可以调节水泥的硬化速度。

硫酸钡俗称重晶石，是难溶无毒钡盐。$BaSO_4$ 吸收 X 射线能力强，用在肠胃透视造影服用药；也是白颜料锌钡白成分之一（锌钡白成分：$BaSO_4 - ZnS$）。

③重要的氯化物：NaCl 和 KCl 都是无色晶体。温度对 NaCl 的溶解度影响不大，对 KCl 影响较大。自然界中 NaCl 贮存量大，存在于海水和岩盐中，它是重要的化工原料，也是人和高等动物正常生理活动不可缺少的物质，质量分数为 0.9% 的食盐水为等渗医用生理盐水。KCl 主要来自钾石盐（$NaCl\cdot KCl$）和光卤石（$KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O$），用于钾肥。

$BeCl_2$、$MgCl_2$、$CaCl_2$ 都水溶性好，易潮解，对氨气吸收能力也强，所以 $CaCl_2$ 不可用于干燥氨气。$CaCl_2$ 还是很好的防冻剂，可以使溶液的冰点降为 −55℃。

④硫化物：碱金属和碱土金属的硫化物水溶，水解，能溶解硫，形成多硫化物。变质的硫化物，生成的单质硫并没有沉淀下来，就是发生了 $S^{2-} + (x-1)S \longrightarrow S_x^{2-}$ 的缘故。石灰硫磺合剂的杀虫就是基于其中含有 CaS_x。多硫化物颜色较深，有毒，有强氧化性。

四、硬水及其软化

1. 硬水的危害性

水的硬度对工农业生产和人们身体健康均有直接影响。在纺织和印染工业，用水的硬度要求在 0.56°以下，超过这个指标，浆洗纺织物时，水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子会和肥皂作用生成难溶物沉积到纺织品上，浪费肥皂。常用硬水，锅炉会结水垢。水垢形成后不仅影响传热，而且易引起锅炉爆炸。高硬度水，味道苦涩，能使人的肠胃功能紊乱，出现某些疾病。但饮水需含一定浓度的 Ca^{2+}、Mg^{2+}，低了也易患心血管病。

2. 硬水软化

降低硬水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子浓度的措施或手段，叫硬水的软化。根据平衡 Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子的阴离子不同，化学上把硬水分为暂时硬度水和永久硬度水。主体是由 HCO_3^- 平衡 Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子的硬水为暂时硬度水，由 SO_4^{2-}、Cl^- 平衡 Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子的硬水为永久硬度水。

硬水的软化方法如下：

（1）加热法。此法只适用于暂时硬度水的软化。$M(HCO_3)_2 \xlongequal{\triangle} MCO_3 + CO_2 + H_2O$

（2）药剂法。药剂法有磷酸三钠法和石灰－纯碱法。这里介绍石灰－纯碱法。

先加石灰将 Mg^{2+} 离子沉淀，再用纯碱沉淀 Ca^{2+} 离子，顺序不可颠倒。

暂时硬度水软化：$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 \xlongequal{} 2CaCO_3\downarrow + Mg(OH)_2\downarrow + 2H_2O$（为什么不是生成碳酸镁沉淀？）；$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \xlongequal{} 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$

永久硬度水软化：$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \xlongequal{} CaCl_2 + Mg(OH)_2\downarrow$

$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \xlongequal{} Mg(OH)_2\downarrow + CaSO_4$

加纯碱沉淀 Ca^{2+} 离子：$CaCl_2 + Na_2CO_3 \xlongequal{} CaCO_3\downarrow + 2NaCl$

$CaSO_4 + Na_2CO_3 \xlongequal{} Na_2SO_4 + CaCO_3\downarrow$

若改用磷酸三钠，则反应为 $3M^{2+} + 2PO_4^{3-} \xlongequal{} M_3(PO_4)_2\downarrow$

（3）离子交换法。选用合适的离子交换剂，将天然水通过离子交换柱，使 Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子吸附在交换柱上达到软化水的目的。工业上常用磺化媒（NaR）做离子交换剂，交换的反应原理：$M^{2+} + 2NaR \xlongequal{} MR_2 + 2Na^+$。磺化媒交换一定时间后就失去交换能力，可用同样原理，把失去交换能力的交换柱浸泡在饱和食盐水中，$MR_2 + 2Na^+ \xlongequal{} 2NaR + M^{2+}$。这一过程叫磺化媒再生。

【例 2－26】 天然水中钙、镁离子总浓度超过一定指标（8°）的水叫硬水。硬度的表示方法是：将水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 甚至 Fe^{2+} 都看作 Ca^{2+}，并将其质量折算成 CaO 的质量。通常把一升水中含有 10 毫克 CaO 的水定为一度，记为 1°。

某水样的暂时硬度为 10°，永久硬度也为 10°，该水样的硬度是由 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 引起的。现要处理的水样共 10.00 dm^3，从中取用 100.00 cm^3，用过氧化氢溶液氧化后，再用氨水作沉淀剂，过滤，把所得的沉淀干燥、灼烧，最后称得固体产物为 0.014 32 g。

（1）计算水样中的 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 的物质的量之比。

（2）在另一实验中再次取用 10.00 dm^3 水样，先除去引起暂时硬度的 Ca^{2+}，然后加入 Na_3PO_4 溶液，除去引起永久硬度的 Fe^{2+}。假设在处理水样过程时有一半 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+}。试计算在除去引起永久硬度的 Fe^{2+} 时，生成沉淀的质量。

【解析】 在计算硬度时，应注意 1 mol Fe^{2+} 与 1 mol Ca^{2+} 的量相当，即可通过 $Fe^{2+} \sim Ca^{2+} \sim CaO$ 的关系式来解答。

（1）固体产物 0.014 32 g 是 Fe_2O_3，10.00 dm^3 水样中 Fe_2O_3 的质量为：

$$m(Fe_2O_3) = 0.01432 \times \frac{10.00}{100.00} \times 10^3 = 1.432(g)$$

1 mol Fe_2O_3 相当于 2 mol FeO

$$n(FeO) = 2 \times \frac{1.432}{160} = 0.018(mol)$$

1°硬度 = 10 mg　CaO/dm^3 H_2O，由 Fe^{2+} ~ Ca^{2+} ~ CaO 的关系式可知：

$$1°\text{硬度} = \frac{M(FeO)}{M(CaO)} \times 10\ mg\ \ FeO/dm^3\ H_2O = \frac{72\ g/mol}{56\ g/mol} \times 10 = 12.86\ mg\ \ FeO/dm^3\ H_2O$$

由 Fe^{2+}引起的硬度：$\dfrac{0.018 \times \dfrac{1.00}{10.00} \times 72}{0.012\,86} = 10°$

因为水的总硬度为 20°，其中 10°来自 FeO，另 10°便是由 CaO 引起，所以 10 dm^3 水样中 CaO 的质量为 1 g。

$$n(Fe^{2+}):n(Ca^{2+}) = 0.018\ mol:\frac{1\ g}{56\ g/mol} = 1:1$$

（2）10.00 dm^3 水样中含 Fe^{2+} 为 0.018 mol，其中 0.009 mol（50%）被氧化成 Fe^{3+} 并以 $FePO_4$ 形式沉淀，同时剩余的 50% Fe^{2+} 以 $Fe_3(PO_4)_2$ 的形式沉淀。

$$m(FePO_4) = 0.009 \times 151 = 1.359(g)$$

$$m[Fe_3(PO_4)_2] = 0.009 \times \frac{1}{3} \times 358 = 1.074(g)$$

所以沉淀的总质量 = 1.359 + 1.074 = 2.333(g)

五、铝及其化合物

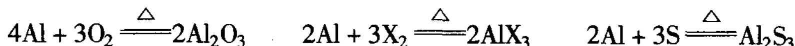
铝是地壳中含量最多的金属元素，仅次于氧和硅。主要矿床有硅酸铝、铝土矿和明矾等。铝元素处于第三周期ⅢA 族，金属与非金属交界处，因此它的化合物有一定的特殊性。如氧化物及其水化物都有两性，铝单质、氧化物、氢氧化物都能与强酸、强碱的水溶液反应。

1. 单质铝的性质

单质铝是银白色轻金属，有良好的导电、导热性和延展性，能抽丝，能制铝箔。性质活泼，抗腐蚀性强，铝漆就基于此性。铝是重要的航空、航天和日常生活必需金属。

铝原子易失去最外层 3 个电子成为 Al^{3+}，还原性较强，能与非金属、酸、碱、盐和一些氧化物反应。

（1）与非金属反应。铝在加热条件下与 O_2、X_2、S、P 等非金属单质反应：

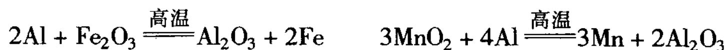


$$4Al + 3O_2 \xlongequal{\triangle} 2Al_2O_3 \qquad 2Al + 3X_2 \xlongequal{\triangle} 2AlX_3 \qquad 2Al + 3S \xlongequal{\triangle} Al_2S_3$$

铝在氧气中燃烧会产生耀眼的白光，放出大量的热，其剧烈程度仅次于镁。利用这一性质，可以用铝把一些金属元素从它们的氧化物中置换出来，这就是铝热反应基础。

（2）与氧化物反应。除去表面膜，铝能与沸水反应，所以铝锅保护膜不能磨损，否则影响使用寿命。

铝粉与金属氧化物的混合物叫铝热剂，高温下的反应叫铝热反应。利用铝热反应工业上制取一些难熔化金属，可以用于金属焊接，以及城区高楼定向爆破等。

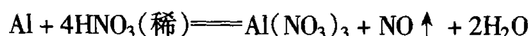


$$2Al + Fe_2O_3 \xlongequal{\text{高温}} Al_2O_3 + 2Fe \qquad 3MnO_2 + 4Al \xlongequal{\text{高温}} 3Mn + 2Al_2O_3$$

$$Cr_2O_3 + 2Al \xlongequal{\text{高温}} Al_2O_3 + 2Cr$$

（3）与酸反应。与非氧化性酸发生置换反应：$2Al + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2\uparrow$。遇到氧

化性酸，若酸是冷、浓氧化性酸(HNO_3、H_2SO_4)，则发生钝化；若是稀或热酸，则不能形成钝化膜。如：



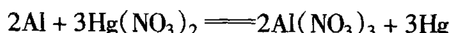
$$Al + 4HNO_3(稀) = Al(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$Al + 6HNO_3(浓) \xlongequal{\triangle} Al(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

(4) 与浓的强碱溶液反应。

$$2Al + 6H_2O + 2OH^- = 2AlO_2^- + 3H_2\uparrow + 4H_2O$$

(5) 与盐溶液发生置换反应。由锌到银的盐溶液均可发生置换反应，例如铝跟硝酸汞溶液的反应：

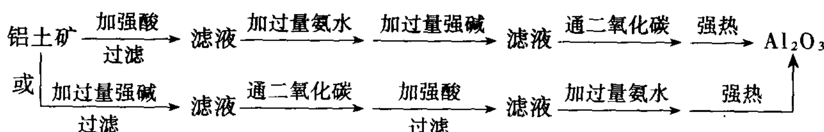


$$2Al + 3Hg(NO_3)_2 = 2Al(NO_3)_3 + 3Hg$$

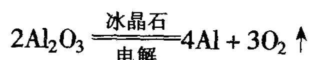
把去除表面膜的铝片插入稀的硝酸汞溶液中，取出放在空气中晾着，不一会在铝片周围长出白色胡须来。这是由于置换的汞与铝形成 Al－Hg 齐，Hg 占据 Al 表面某位置，使铝疏松，于是内部的铝不断地和外界的氧、水发生作用，生成 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$(白毛)。若再放到水中，则在“白毛”处会有气泡冒出，这是铝(齐)跟水反应生成 H_2。实验说明，铝是活泼金属。

2．铝的冶炼

将铝土矿粉碎，用化学方法除去 SiO_2 和 Fe_2O_3 得纯净氧化铝，再加助熔剂冰晶石〔Na_3AlF_6〕电解制取铝。基本程序：



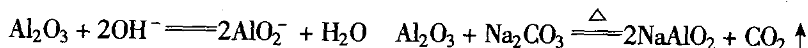
将纯净的氧化铝熔化在熔融的冰晶石中进行电解制铝：



$$2Al_2O_3 \xlongequal[电解]{冰晶石} 4Al + 3O_2\uparrow$$

3．铝的氧化物

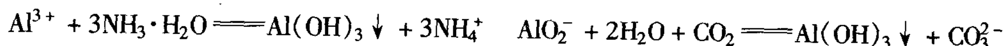
氧化铝是一种白色固体，难溶于水，熔点高(2 045℃)，硬度大，有刚玉和宝石之美名，常作耐火材料和磨料。Al_2O_3 有 α 型和 γ 型。自然界中刚玉是 $\alpha-Al_2O_3$ 型，其硬度仅次于金刚石和碳化硅，抗腐蚀性强，不溶于酸和碱。只有与 $KHSO_4$ 共熔后才可转化为可熔性盐。$\gamma-Al_2O_3$ 质轻多孔，活性大，可与强酸强碱反应：$Al_2O_3 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2O$



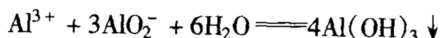
$$Al_2O_3 + 2OH^- = 2AlO_2^- + H_2O \quad Al_2O_3 + Na_2CO_3 \xlongequal{\triangle} 2NaAlO_2 + CO_2\uparrow$$

4．氢氧化铝

氢氧化铝是白色胶状物质，能凝聚水中悬浮物，属于典型的两性氢氧化物，能与强酸、强碱反应，热稳定性差。制备 $Al(OH)_3$ 常用铝盐与弱碱性物质或铝酸盐与弱酸性物质作用：



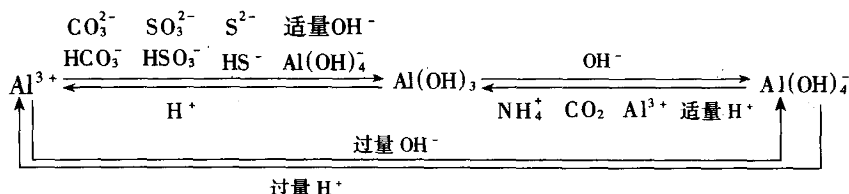
$$Al^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+ \quad AlO_2^- + 2H_2O + CO_2 = Al(OH)_3\downarrow + CO_3^{2-}$$



$$Al^{3+} + 3AlO_2^- + 6H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow$$

5．铝盐和铝酸盐

水溶性铝盐和铝酸盐都水解，铝盐水解易形成溶胶，具有强的吸附能力，常作净水剂、媒染剂。明矾、铝盐与铝酸盐混合，会水解相促，其相互关系可用下图表示：



【例 2-27】 化合物 M 的化学式为 $A_xB_yC_z$，A、B、C 是 18 号以内的元素，且已知：①B 与 C 按 1:3 的原子个数比结合成 -1 价原子团，再与 A 结合成化合物 M；② x、y、z 均为整数，且 $x+y+z=13$；③取 0.05 mol 的 M 与过量的水反应，当水消耗 2.79 g 时，M 全部反应完，产生 2.4 g 的气体 N，同时生成 0.05 mol 的白色胶状沉淀 R。R 既溶于 NaOH，又能溶于盐酸中；④同温同压下，20 mL 由 B 和 C 组成的 N 气体完全燃烧时需要 40 mL O_2，燃烧产物只有 CO_2 和 H_2O。

(1) 推断 A 是________，B 是________，C 是________；

(2) N 的化学式________________；

(3) M 与水反应的化学方程式________________。

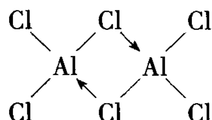
【解析】 由 R 的两性知 M 中必有铝元素；由 N 的燃烧产物知 M 中必有碳、氢两元素；$n(B):n(C)=1:3$，那么 $Al_x(CH_3)_y$，$x+y+z=13 \longrightarrow x+3y+y=13$ 或 $x+3z+z=13$，求得 $x=1, y=3, z=9$。故推知 M 为 $Al(CH_3)_3$，N 为 CH_4。

答案：(1) A 为铝，B 为碳，C 为氢　(2) CH_4

(3) $Al(CH_3)_3+3H_2O = Al(OH)_3\downarrow+3CH_4\uparrow$　请读者利用题中数据验证。

6. 卤化铝

铝的卤化物易溶于水，除 AlF_3 是离子化合物，$AlCl_3$、$AlBr_3$、AlI_3 都是共价化合物，且都是以二聚分子形式存在，如 Al_2Cl_6 分子结构为：



$AlCl_3$ 的制备：①化合法：$2Al+3Cl_2 \xlongequal{\triangle} 2AlCl_3$；②置换法：$2Al+6HCl(g) = 2AlCl_3+3H_2\uparrow$ ③高温还原法：$Al_2O_3+3Cl_2+3C \xlongequal{高温} 2AlCl_3+3CO\uparrow$

【训练题】

1. 超氧化钾(KO_2)常用于急救，它能吸收 CO_2 生成碳酸盐和氧气。若用 156 g 金属钾在一定条件下与 O_2 充分反应生成 KO_2，用此 KO_2 完全吸收 CO_2，则生成的 O_2 在标准状况下的体积是　(　　)

(A) 11.2 L　(B) 22.4 L　(C) 44.8 L　(D) 67.2 L

2. 在硫酸铝、硫酸钾和明矾的混合溶液中，如果 $c(SO_4^{2-})=0.2$ mol/L，当加入等体积的

0.2 mol/L 的 KOH 溶液时，生成的沉淀恰好溶解。则原混合物中 K^+ 的物质的量浓度是 ( )

(A) 0.2 mol/L (B) 0.25 mol/L (C) 0.45 mol/L (D) 0.225 mol/L

3. 某温度下，W g 下列物质与足量的 O_2 充分燃烧，其燃烧产物立即与过量 Na_2O_2 反应，固体质量增加 W g，符合此要求的是 ( )

①H_2 ②CO ③CO 和 H_2 混合气 ④HCHO ⑤CH_3COOH

(A) 只有①②③ (B) 只有④⑤ (C) 只有①②③④ (D) 有①②③④⑤

4. 由等物质的量的镁、铝组成的混合物，取 4 等份分别跟足量的下列溶液充分反应后，放出氢气最多的是 ( )

(A) 3 mol/L HCl (B) 4 mol/L HNO_3

(C) 8 mol/L NaOH (D) 18 mol/L H_2SO_4

5. 将某气体逐渐通入 $NaAlO_2$ 溶液中，开始时产生沉淀，继续通入气体时沉淀又溶解，该气体是 ( )

(A) H_2S (B) CO_2 (C) NH_3 (D) NO_2

6. 某种干燥粉末混合物可能由 Na_2O、Na_2O_2、Na_2CO_3、$NaHCO_3$、NaCl 中的一种或几种组成。将该粉末与足量的盐酸反应有气体 X 逸出，X 通过足量的 NaOH 溶液后体积缩小(同温同压下测定)。若将原粉末在空气中用酒精灯加热，也有气体放出，且剩余固体的质量大于原白色粉末的质量。则下列判断正确的是 ( )

(A) 粉末中一定不含有 Na_2O 和 NaCl

(B) 粉末中一定不含有 Na_2CO_3 和 NaCl

(C) 粉末中一定含有 Na_2O、Na_2O_2、$NaHCO_3$

(D) 无法肯定粉末中是否含有 Na_2CO_3 和 NaCl

7. 在标准状况下，将 CO_2 和 CO 的混合气体(相同状况下相对于 H_2 的密度是 16)，充满一盛有足量 Na_2O_2 的密闭容器中，容器体积为 22.4 L。用间断的电火花引发至充分反应。反应完全后对容器里存在物质的叙述正确的是 ( )

(A) 有 0.5 mol CO (B) 有 0.125 mol O_2

(C) 有 0.25 mol Na_2CO_3 (D) 有 1 mol Na_2CO_3

8. 现有一镁、铝、硅合金，已知等质量的合金与过量的盐酸溶液或过量的氢氧化钠溶液反应，所得的氢气质量相等，则此合金中 Mg、Al、Si 的物质的量之比为 ( )

(A) 2∶3∶1 (B) 2∶1∶1 (C) 2∶2∶1 (D) $2:x:1(x\geq 0)$

9. 金属钠溶于液氨中形成蓝色的液氨溶液，反应：$2Na + 2NH_3(l) = 2NaNH_2 + H_2\uparrow$，则下列说法中不正确的是 ( )

(A) 液氨不能发生电离

(B) 钠的液氨溶液有强还原性

(C) 液氨能电离出 NH_4^+ 和 NH_2^-

(D) 蒸发钠的液氨溶液，蓝色会逐渐褪去

10. 现有两种盐的混合物，分别装在两支试管中，其中一支加热时有 CO_2 气体放出，另一支试管加水有 CO_2 气体产生，这两种盐是 ( )

(A) $NaHSO_3$ 和 Na_2CO_3　(B) $MgSO_4$ 和 Na_2CO_3
(C) $Al_2(SO_4)_3$ 和 $NaHCO_3$　(D) $NaHSO_4$ 和 $KHCO_3$

11. 将一定质量的 Mg、Zn、Al 混合物与足量稀 H_2SO_4 反应,生成 2.8 L(标准状况)H_2,原混合物的质量可能是　(　)
(A) 2 g　(B) 4 g　(C) 8 g　(D) 10 g

12. 已知反应:$BeCl_2 + Na_2BeO_2 + 2H_2O = 2NaCl + 2Be(OH)_2\downarrow$ 能完全进行,则下列推断正确的有　(　)
(A) $BeCl_2$ 溶液的 pH < 7,将其蒸干,灼烧后得到残留物为 BeO
(B) Na_2BeO_2 溶液 pH > 7,将其蒸干,灼烧后得到残留物为 BeO
(C) $Be(OH)_2$ 既能溶于盐酸,又能溶于 NaOH 溶液
(D) $BeCl_2$ 水溶液导电性强,故 $BeCl_2$ 是离子化合物

13. 在氧气中燃烧镁和某种金属组成的合金时,生成的氧化物的质量为合金质量的 2 倍。原合金中另一种金属可能为　(　)
(A) Be　(B) Na　(C) Al　(D) Ca

14. 鱼苗顺利运输,必须满足 3 个条件:①保持适量氧气;②使鱼苗呼出的二氧化碳及时排除;③防止细菌大量繁殖。则在远距离运输鱼苗的水中,最好加入适量下列物质中的　(　)
(A) 过氧化钠　(B) 氯水　(C) 过氧化钙　(D) 双氧水

15. 第ⅢA 族的 Al、Ga 均为两性元素,$Al(OH)_3$ 与 $Ga(OH)_3$ 相比,后者酸性比前者强。当 CO_2 通入 $NaAlO_2$ 和 $NaGaO_2$ 的溶液中,首先沉淀出来的氢氧化物是　(　)
(A) $Al(OH)_3$　(B) $Ga(OH)_3$　(C) 同时沉淀出来　(D) 无法判断

16. 下列各组试剂中,必须用其他试剂才能鉴别出来的是　(　)
(A) $CuSO_4$、$CaCl_2$、$KAl(SO_4)_2$、Na_2CO_3　(B) $CuSO_4$、$CaCl_2$、$KAl(SO_4)_2$、NaCl
(C) $CuSO_4$、$Cu(NO_3)_2$、$CaCl_2$、$KAl(SO_4)_2$　(D) $CuSO_4$、$MgSO_4$、NaCl、$NaNO_3$

17. 用氢化钙(CaH_2)和重水(D_2O)反应,生成物中不可能形成的物质是　(　)
(A) $Ca(OH)_2$　(B) $Ca(OD)_2$　(C) DH　(D) H_2

18. 一瓶在空气中久置的固体,经测试其中含有 6.31% 的水、2.26% 的 Na_2CO_3 和 91.43% 的 NaOH。取 0.10 g 此固体,用 40 mL 0.05 mol/L 硫酸使之完全溶解,加热煮沸,冷却后用一定体积的 0.1 mol/L NaOH 溶液中和过量的硫酸,蒸干此溶液,可得固体的质量为　(　)
(A) 0.284 g　(B) 0.178 g　(C) 0.165 g　(D) 无法计算

19. 把 2.3 g 金属钠和 6.85 g 金属钡共溶于 100 g 水中,溶液密度为 1.089 5 g/cm^3,则溶液中的 OH^- 的浓度为　(　)
(A) 1.5 mol/L　(B) 2 mol/L　(C) 0.2 mol/L　(D) 0.15 mol/L

20. 把一份未知溶液分 3 份,分别滴入少许 NaOH 溶液、Na_2CO_3 溶液和 Na_2S 溶液,都得到同种物质的白色沉淀,原未知溶液中的溶质可能是　(　)
(A) $Zn(NO_3)_2$　(B) $MgCl_2$　(C) $AlCl_3$　(D) $FeCl_2$

21. 过氧化钙是一种安全无毒的氧化物,通常含有部分 CaO,且带有数量不等的结晶水。

为分析某过氧化物样品的组成，进行了如下实验：

①称取 0.270 g 样品，灼热使之完全分解，生成 CaO、O_2 和 H_2O，得到的 O_2 在标准状况下的体积为 33.6 mL。

②另取 0.120 g 样品，溶于稀盐酸，加热煮沸使生成的 H_2O_2 完全分解。然后将溶液中的 Ca^{2+} 完全转化成 CaC_2O_4 沉淀，经过滤洗涤后，将沉淀溶于热的稀硫酸，用 0.020 0 mol/L $KMnO_4$溶液滴定，共用去 31.00 mL $KMnO_4$ 溶液。化学方程式如下：

$$5CaC_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5CaSO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

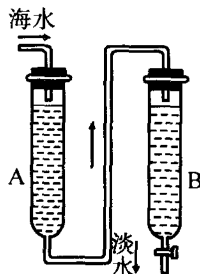
(1) 写出 CaO_2 受热分解的化学方程式。

(2) 计算样品中 CaO_2 的质量分数。

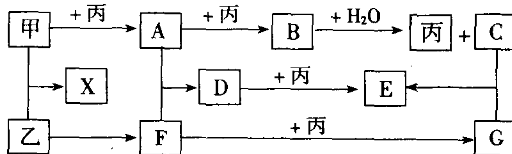
(3) 计算样品中 $CaO_2 \cdot xH_2O$ 的 x 值。

22. 将 14.7 g 镁、铝合金全部溶于 500 mL 6 mol/L 的盐酸中，充分反应后，再加入 400 mL 8 mol/L 的 NaOH溶液，结果得到 26.3 g 沉淀，求合金中各组分的质量。

23. 水是生命之源。目前，我国人均用水量仅为世界人均用水量的 30%，已被联合国列为世界上 13 个最缺水的国家之一，因此，我们既要节约用水，又要对污水进行必要的净化处理，以防污染环境。常用的无机类净水剂有：铁盐、亚铁盐、铝盐、锌盐。用于制造白纸的水，使用的净水剂不能是①________，原因是②________；为解决水危机，人们急需把海水转化为淡水，其中的一种方法是：使海水按顺序通过两种离子交换剂，其流程如图所示。现有氢型阳离子交换树脂 HR（类似于磺化媒 NaR）和羟型离子交换树脂 ROH，则 A 柱应装填③________交换树脂，B 柱应装填④________交换树脂，原因是⑤________________。



24. 甲、乙、丙为短周期元素形成的常见单质，A、B、C、D、E、F、G、X 均为常见的化合物。B、X 的相对分子质量相同，E 的式量比 D 大 16，在一定条件下各物质之间相互转化关系如下图所示：



(1) X 的电子式是________，G 的化学式为________________。

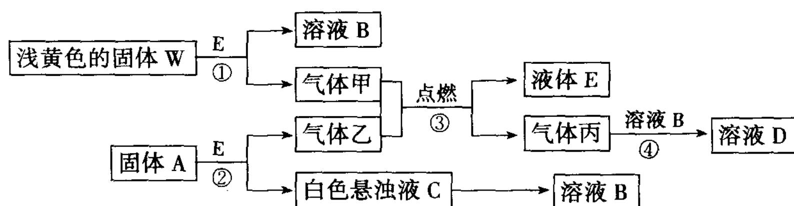
(2) 上述物质中能与水发生反应（不考虑单纯盐的水解），且反应中水既不是氧化剂也不是还原剂的物质的代号是________。

(3) 反应"D + 丙"的化学方程式为____________________。

(4) 写出 X 与 D 在硫酸溶液中反应的离子方程式为____________________。

25. 物质间的转化关系如下图所示：

(1) 写出反应③的化学方程式________________，若生成标准状况下 5.6 L 气体甲，则转移电子的物质的量为________ mol。



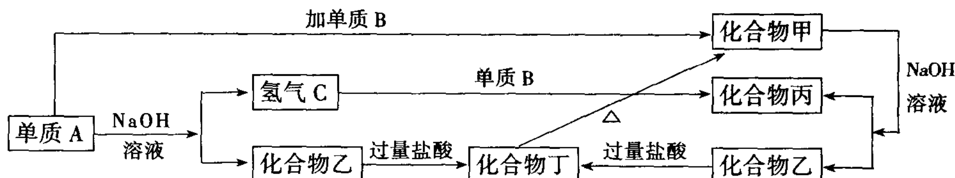
(2) 固体 A 是一种重要工业原料，1 mol 气体乙完全燃烧生成 1 mol E 和 2 mol 丙，则乙的电子式为________。

(3) C 溶液中的溶质和丙以物质的量之比为 1∶2 反应时，该反应的离子方程式为________________。

(4) 利用图中有关物质实现 C ⟶ B 的转变，该物质为______________（填写化学式）。

(5) 若甲和乙恰好完全反应，则 A 与 W 的物质的量之比为______________。

26. 某些单质和化合物之间的转化关系如图，单质和化合物的组成元素皆为短周期元素



根据上述关系判断：

(1) 单质 A 只可能是________。

(2) 单质 B 是金属还是非金属？________。

(3) 各种化合物的化学式：甲________，乙________，丙________，丁________。

27. (1) $BeCl_2$ 加热易升华，高温下的液态 $BeCl_2$ 不导电，则 $BeCl_2$ 属于________化合物。$BeCl_2$ 水溶液导电能力较强，其电离方程式为______________；

(2) 将 $BeCl_2$ 溶于浓盐酸中，发生化学反应，生成物中铍原子达到了 8 电子稳定结构，这个反应的化学方程式为________，阴离子的空间构型为________，键角为________；

(3) 已知 $BeCl_2$ 溶液中加入 NaOH 首先出现白色沉淀，继续加入 NaOH，沉淀又溶解，经 X 射线测定知不是 Na_2BeO_2，而是另一种 8 电子稳定结构的物质出现，则 $Be(OH)_2$ 溶于 NaOH 的化学反应方程式为________________，生成物中阴离子的结构式为__________。

28. 将 Na_2O_2 与 $NaHCO_3$ 固体混合物置于密闭容器中加热，放出气体后冷却，可能反应有：

① $2Na_2O_2 + 2NaHCO_3 \xrightarrow{\triangle} 2Na_2CO_3 + O_2 + 2NaOH$

② $2Na_2O_2 + 4NaHCO_3 \xrightarrow{\triangle} 4Na_2CO_3 + O_2 + 2H_2O$

③ $2NaHCO_3 \xrightarrow{\triangle} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$

(1) 若原固体混合物的质量为 Wg，反应后冷却再称量其质量减少 ΔWg。设 Na_2O_2、

$NaHCO_3$ 的物质的量分别为 $a$mol、$b$mol。试确定在下述各条件下 ΔW 的取值范围(用含 W 的代数式表示):当 $\frac{a}{b}\geqslant 1$ 时,ΔW 的取值范围是________;当 $\frac{1}{2}<\frac{a}{b}<1$ 时,ΔW 的取值范围是________;当 $\frac{a}{b}<\frac{1}{2}$ 时,ΔW 的取值范围是________。

(2) 当 $W=14.52$ g,$\Delta W=1.28$ g,向反应后残留固体中滴加 2.00 mol/L 的盐酸 140.0 mL时,还能放出多少升气体(SPT)?

29. 取 Na、Ca 各一小块投入适量水中,待反应完毕后收到 H_2 1.568 L(SPT)。取 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 的混合物 3.80 g 溶于少量水中,将以上两种溶液合并,恰好使溶液中的 Ca^{2+}、CO_3^{2-}、HCO_3^- 全部转化为沉淀。反应结束后,将反应液蒸干得到白色固体 8.8 g(不含结晶水)。再将这白色固体水洗、过滤,蒸干后滤纸上的不溶物为 4.0 g。求:

(1) 第一次与第二次蒸干各为何物质?

(2) 投入水中的 Na、Ca 各为多少克?

(3) 混合物中 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 的质量各为多少千克?

30. 铝粉是铝热剂的主要成分之一,在用 99.9%纯度的铝锭制得的铝粉中,常含有少量三氧化二铝和二氧化硅。用气体容量法可以测定铝粉中金属铝(又称活性铝)含量,其方法是:用盐酸或氢氧化钠溶液与样品作用,通过产生的气体的体积计算样品中金属铝的含量。

(1) 在盐酸和氢氧化钠两种试剂中,选用________较好,原因是______________。

(2) 根据你所选用的试剂,写出测定过程中的化学方程式______________。

(3) 计算金属铝含量的基本公式______________。

(4) 在常温常压下,按实际测定的气体体积计算时,铝的质量分数往往比实际含量偏大,其原因是________。为得到正确结果,应该______________。

31. 现有 A、B、C、D、E 五种固体物质,常温常压下,A、B 以物质的量之比 2:3 混合溶于水,得到溶液甲,同时将产生的气体 F、G 引爆,无气体剩余;B、C 以物质的量之比 3:1 分别溶于水,产生的气体 G、H 混合引爆,也无气体剩余,得到一种液体和一种固体;D 溶于足量水产生气体 I,溶液为乙,将 I 在足量 G 中燃烧,产生气体 J 全部导入溶液乙中,无沉淀生成,若将 J 导入甲中,产生白色沉淀;加热固体 E,在 180℃时升华得到 E 的蒸气,并在 273℃时将 2.24 L E 蒸气和 0.15 mol B 固体都导(投)入水中,产生白色沉淀,且测得溶液的溶质只有 NaCl;1 mol I 最多能和 2 mol F 反应,得到的产物很稳定;A、C、E 三种物质都含有同一种元素。

(1) 写出气体的化学式:F ________、G ________、H ________、I ________、J ________。

(2) 写出化学式 C、电子式 B、结构式 E(g)。

(3) 写出 J 导入甲和乙的化学方程式。

32. 已知 NaH 遇水立即水解放出氢气。有 a g NaH 和 Al 的混合物,加水充分反应后,测得共生成氢气 b g。试求原混合物中铝的质量。

33. 将等质量的 $(NH_4)_2SO_4$ 和 $Al_2(SO_4)_3$ 加入蒸馏水中,析出晶体,再把晶体加入到碳铵溶

液中反应，生成一种碱式碳酸复盐沉淀、一种气体和一种盐，则此反应方程式为：①________________。将上述碱式碳酸复盐过滤、洗净，于 230℃下分解，再经过 1 200℃灼烧，可得到活性 Al_2O_3 粉末；将此粉于 1 600℃烧结，可得到 100 ~ 200 nm 透明氧化铝陶瓷，作高压钠灯管用。写出碱式碳酸复盐沉淀受热分解的反应方程式：②________________________________。

34．金属钾在取用时，可以用刀切割，但必须十分小心，新切开的表面不要与未切割的表面接触，否则可能发生剧烈反应而引起爆炸。爆炸的原因是①______________，反应方程式是②______________。

35．某厂得知市场紧缺无水 $MgCl_2$，而工厂仓库内存有大量的 MgO、NH_4Cl、MnO_2、盐酸和炭（还原剂）。于是技术人员设计了两种制备工艺，进行试产，然后投入生产。试问：

（1）技术科设计的制备工艺是哪两种？（注：$MgCl_2 \cdot 3H_2O$ 直接加热脱水要水解）

（2）评价此两种工艺的经济效益。

第六节　几种重要的过渡金属

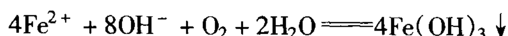
一、铁及其化合物

铁位于第四周期Ⅷ族，是黑色重金属，在地壳中含量排第四位，在自然界中主要矿床有赤铁矿、磁铁矿、菱铁矿和黄铁矿，常见化合价有 +2、+3 价，也有 +6 价。

1．单质化学性质

（1）常温下纯铁的抗腐蚀性较强，但含有碳等杂质时易发生电化腐蚀。

负极(Fe) $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$　正极(C) $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$，水溶液中的反应：



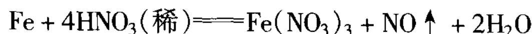
$4Fe^{2+} + 8OH^- + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow$

（2）加热条件下能被很多非金属单质直接氧化。如

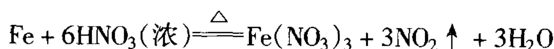
$3Fe + 2O_2 \xlongequal{点燃} Fe_3O_4$　$2Fe + 3X_2(g) \xlongequal{点燃} 2FeX_3$（其中碘为 FeI_2）　$Fe + S \xlongequal{\triangle} FeS$

（3）与水蒸气反应。$3Fe + 4H_2O(g) \xlongequal{高温} Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$

（4）与酸反应。非氧化性酸发生置换反应：$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2\uparrow$；氧化性酸则是酸根中成酸元素作氧化剂。铁在冷的浓硫酸、硝酸中钝化，在热酸中溶解。

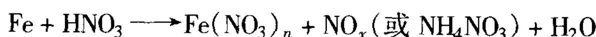


$Fe + 4HNO_3(稀) = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$



$Fe + 6HNO_3(浓) \xlongequal{\triangle} Fe(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$

硝酸浓度不同，用量不同，反应产物不同：



$$Fe + HNO_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_n + NO_x(或\ NH_4NO_3) + H_2O$$

（5）与盐溶液反应。$Fe + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu\downarrow$　$Fe + 2Fe^{3+} = 3Fe^{2+}$

单质铁性质小结：

2．铁的氧化物

铁的氧化物有三种：FeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3，它们都是碱性氧化物，主要化学性质参见下表：

氧化物	氧化亚铁(FeO)	氧化铁(Fe_2O_3)	* 四氧化三铁(Fe_3O_4)
俗名	—	铁红	—
颜色	黑色	红色	黑色
水溶性	都不溶于水		
类别	碱性氧化物		
与非氧化性酸	$Fe^{2+}+H_2O$	$Fe^{3+}+H_2O$	$Fe^{3+}+Fe^{2+}+H_2O$
与稀 HNO_3	$Fe^{3+}+NO+H_2O$	$Fe^{3+}+H_2O$	$Fe^{3+}+H_2O+NO$
与 HI	$Fe^{2+}+H_2O$	$Fe^{2+}+H_2O+I_2$	$Fe^{2+}+H_2O+I_2$
与 C、CO、Al、H_2	Fe_xO_y + 还原剂 $\xlongequal{\triangle}$ xFe + 其他元素的氧化物		

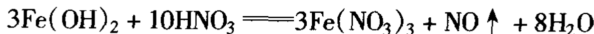
* Fe_3O_4 可看作为铁酸亚铁 $Fe(FeO_2)_2$。

3．氢氧化物

铁有两种氢氧化物：$Fe(OH)_2$、$Fe(OH)_3$，都是难溶于水的弱碱。$Fe(OH)_2$ 为白色絮状沉淀，不稳定，易被氧化为 $Fe(OH)_3$：

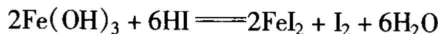
$$4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O=4Fe(OH)_3$$

氢氧化亚铁和氢氧化铁都能跟酸反应，但氢氧化亚铁有还原性，能被氧化性酸氧化：



$$3Fe(OH)_2+10HNO_3=3Fe(NO_3)_3+NO\uparrow+8H_2O$$

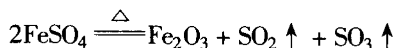
而氢氧化铁能被还原性酸还原：



$$2Fe(OH)_3+6HI=2FeI_2+I_2+6H_2O$$

4．硫酸亚铁和三氯化铁

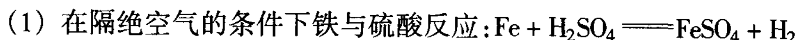
硫酸亚铁是比较重要的亚铁盐。$FeSO_4\cdot7H_2O$ 叫绿矾，它加热可得无水 $FeSO_4$，强热则分解成 Fe_2O_3 和硫的氧化物：



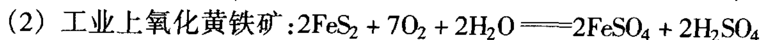
$$2FeSO_4\xlongequal{\triangle}Fe_2O_3+SO_2\uparrow+SO_3\uparrow$$

亚铁盐易被氧化，保存 Fe^{2+} 盐溶液时，应加适量酸和铁粉以防止氧化。

$FeSO_4$ 的制备：



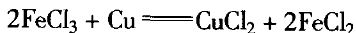
(1) 在隔绝空气的条件下铁与硫酸反应：$Fe+H_2SO_4=FeSO_4+H_2$



(2) 工业上氧化黄铁矿：$2FeS_2+7O_2+2H_2O=2FeSO_4+2H_2SO_4$

(3) $Fe+Fe_2O_3+3H_2SO_4=3FeSO_4+3H_2O$

三氯化铁在空气中易潮解。在印刷制版中可以做铜版的腐蚀剂：



$$2FeCl_3+Cu=CuCl_2+2FeCl_2$$

三氯化铁跟其他铁盐溶于水都易水解，工业生产中常用 Fe^{3+} 水解析出氢氧化铁沉淀的方法，除去产品中的杂质铁（Fe^{2+} 或 Fe^{3+}）。

【例 2-28】 小溪流经煤矿和金矿时，由于含硫矿床暴露在空气中或浸在含氧的水中，使小溪变成酸性。溪水中含有溶解的铁和硫酸盐，且浓度都很高。最常见的含硫矿是黄铁矿（FeS_2），其中铁是 +2 价。当富含铁的溪水和其他水混合时，溶于水中的铁以[FeO(OH)]的形式沉淀出来，覆盖小溪的底部，而水仍保持酸性。

（1）画出 S_2^{2-} 的价键电子式。

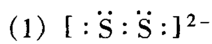
（2）写出表明黄铁矿在小溪中被氧化而形成 Fe(Ⅱ)和硫酸根离子的化学方程式。

（3）写出表明 Fe(Ⅱ)被氧化而生成[FeO(OH)]沉淀的配平方程式。

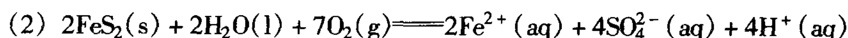
（4）如果黄铁矿全部转化成[FeO(OH)]和氢离子，计算需要多少摩尔的 FeS_2 使 1 L 纯水的 pH 下降到 3.0（不考虑 HSO_4^- 的形成）。

（5）小溪中 Fe(Ⅱ)离子的浓度是 0.008 35 mol/L。溪水从一个很小的孔流入一个很大的池塘的流速为 20.0 L/min。溪水中有 75% 的亚铁氧化为 3 价铁。池塘中水的 pH 很高（>7），因而 Fe(Ⅲ)马上沉淀为 $Fe(OH)_3$。经老化，变为 Fe_2O_3。计算两年内有多少克 Fe_2O_3 将在池塘底部沉淀出来？

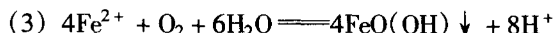
【解析】 本题涉及铁的氧化、水解等基本性质，以及 pH 的基本计算。



（1）$[:\ddot{\underset{..}{S}}:\ddot{\underset{..}{S}}:]^{2-}$



（2）$2FeS_2(s) + 2H_2O(l) + 7O_2(g) \xlongequal{} 2Fe^{2+}(aq) + 4SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq)$



（3）$4Fe^{2+} + O_2 + 6H_2O \xlongequal{} 4FeO(OH)\downarrow + 8H^+$

（4）使 1 L 纯水 pH 降到 3.0 需要 H^+ 1.0×10^{-3} mol，从总化学方程式：

$4FeS_2 + 15O_2 + 10H_2O \xlongequal{} 4FeO(OH)\downarrow + 8SO_4^{2-} + 16H^+$ 可知，生成 1 mol H^+ 需要 0.25 mol FeS_2，故需要 FeS_2 的物质的量为 2.5×10^{-4} mol。

（5）$\frac{dn(Fe)}{dt} = c_{(Fe)}\frac{dv}{dt} = 0.0085\times20.0 = 0.167$ mol/L·min

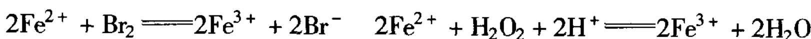
两年中流入池塘铁的总量为：

$$WFe_2O_3 = \frac{1}{2}MFe_2O_3\times nFe\times75\% = \frac{1}{2}\times0.167\times2\times365\times24\times60\times160\times75\%$$

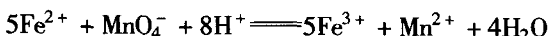
$$= 1.1\times10^7(g)$$

5. Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的相互转化

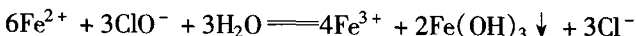
（1）$Fe^{2+}\longrightarrow Fe^{3+}$。亚铁离子能被强氧化剂（如 O_2、Cl_2、Br_2、HNO_3、$KMnO_4$、H_2O_2 等）氧化成铁离子。



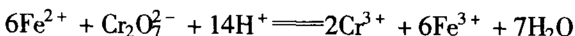
$2Fe^{2+} + Br_2 \xlongequal{} 2Fe^{3+} + 2Br^-$　　$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \xlongequal{} 2Fe^{3+} + 2H_2O$



$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \xlongequal{} 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

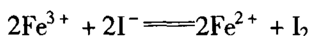


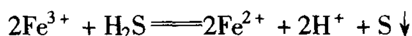
$6Fe^{2+} + 3ClO^- + 3H_2O \xlongequal{} 4Fe^{3+} + 2Fe(OH)_3\downarrow + 3Cl^-$

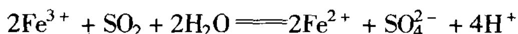


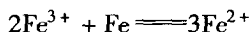
$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \xlongequal{} 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

（2）$Fe^{3+}\longrightarrow Fe^{2+}$。三价铁离子能与还原剂反应，如与 I^-、H_2S、Cu、Fe、SO_2 等反应转化成为亚铁离子。


$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$


$2Fe^{3+} + H_2S = 2Fe^{2+} + 2H^+ + S\downarrow$


$2Fe^{3+} + SO_2 + 2H_2O = 2Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H^+$


$2Fe^{3+} + Fe = 3Fe^{2+}$

(3) Fe^{3+}的检验。Fe^{3+}遇到 KSCN 或 NH_4SCN 溶液变成红色，而 Fe^{2+}无此性质，可以利用这一反应检验 Fe^{3+}的存在。

$$Fe^{3+} + nSCN^- = Fe(SCN)_n^{3-n} (n = 1 \sim 6, 一般取 3)$$

【例 2-29】 (1) 将几滴 KSCN 溶液（SCN^-是“拟卤离子”）加入酸性 Fe^{3+}溶液中，溶液立即变成红色；

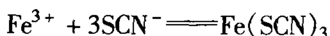
(2) 将此红色溶液分作两份，在其中一份中加入 $KMnO_4$ 溶液，红色褪去；

(3) 向另一份红色溶液中通入 SO_2 时红色消失；

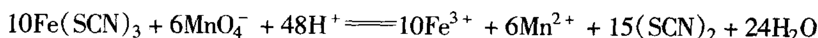
(4) 向(3)的溶液中再滴加 $KMnO_4$ 溶液，其紫色褪去。

请写出上述四步有关反应的离子方程式。

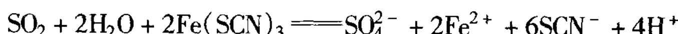
【解析】 (1) Fe^{3+}与 SCN^-能形成红色络合物。


$Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$

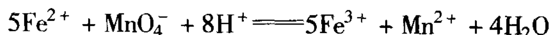
(2) 向 $Fe(SCN)_3$ 溶液中加入 $KMnO_4$ 溶液，“拟卤离子”被 MnO_4^- 氧化。

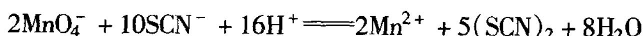

$$10Fe(SCN)_3 + 6MnO_4^- + 48H^+ = 10Fe^{3+} + 6Mn^{2+} + 15(SCN)_2 + 24H_2O$$

(3) SO_2 有还原性，能被 Fe^{3+}氧化。


$$SO_2 + 2H_2O + 2Fe(SCN)_3 = SO_4^{2-} + 2Fe^{2+} + 6SCN^- + 4H^+$$

(4) 再向(3)溶液中加入 $KMnO_4$ 溶液，它能与 Fe^{2+}、SCN^-反应，故紫色褪去。


$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

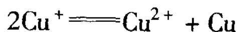

$$2MnO_4^- + 10SCN^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5(SCN)_2 + 8H_2O$$

二、铜及其化合物

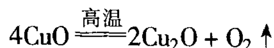
铜位于周期表中第四周期Ⅳ B 族，为红色重金属，主要化合价有 +1 和 +2 价。

铜的化学性质不活泼，在干燥的空气里很稳定，但在潮湿的空气里可被氧化生成铜锈 $Cu_2(OH)_2CO_3$；铜跟稀盐酸或稀硫酸都不反应，但在加热或高温条件下能被 O_2、Cl_2、S 等氧化剂氧化，能溶于硝酸和热的硫酸。

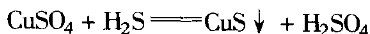
铜的氧化物有氧化铜和氧化亚铜（Cu_2O），氧化铜为黑色固体，氧化亚铜为红色固体，均不溶于水，但能溶于酸。Cu^+在酸性条件下易歧化而不能稳定存在。


$$2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu$$

高温时氧化亚铜比氧化铜稳定。


$$4CuO \xlongequal{高温} 2Cu_2O + O_2\uparrow$$

硫酸铜是一种重要的铜盐，$CuSO_2·5H_2O$ 又名胆矾，受热可失去结晶水；硫酸铜的水溶液可用来除去 H_2S 气体，生成溶解度极小的 CuS。


$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$

氯化铜浓溶液显绿色，这是由于溶液中存在着显黄色的$[CuCl_4]^{2-}$离子和显蓝色的$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$，加水稀释后溶液逐渐变蓝色。

【例 2-30】 取 25.0 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 晶体，加热使之受热均匀、缓慢升温至 1 000℃并恒温 1 小时，试通过计算回答下列问题（如果是混合物，要计算出混合物中各组分的质量）：

（1）在中间某温度时，固体产物质量是否可能为 10 g？

（2）不考虑实验带来的误差，在反应条件下，反应气态产物除去水后，物质的量可能为________。

（A）0 mol　　（B）0.1 mol　　（C）大于 0.1 mol

（3）你认为最终固体产物为多少克？产物颜色如何？

（4）如果某同学做此实验时最后固体质量为 7.6 g，试计算其组成。

【解析】 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 受热可失去结晶水，温度持续升高 $CuSO_4$ 可分解成 CuO 和 SO_3，而 CuO 可分解为 Cu_2O 和 O_2，SO_3 可能分解成 SO_2 和 O_2（该反应可逆），因此不难得出：

（1）可能，产物是 CuO（6 g）和 $CuSO_4$（4 g）。

（2）C；气体产物除去水后应大于 0.125 mol。

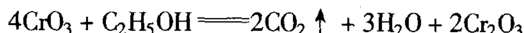
（3）7.2 g，红色。

（4）Cu_2O（3.6 g），CuO（4 g）。

三、铬的化合物

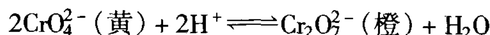
1. Cr(Ⅵ)的化合物

（1）CrO_3 是暗红色固体，溶于水生成铬酸 H_2CrO_4，故称 CrO_3 为铬酐。它有强氧化性，遇到有机物（如酒精）时，反应猛烈甚至着火：



$$4CrO_3 + C_2H_5OH \xlongequal{} 2CO_2\uparrow + 3H_2O + 2Cr_2O_3$$

（2）铬酸盐、重铬酸盐。铬最重要的化合物是 $K_2Cr_2O_7$（红矾钾），它是橙红色晶体，易溶于水。水溶液中橙色 $Cr_2O_7^{2-}$ 与黄色 CrO_4^{2-} 存在如下平衡：



$$2CrO_4^{2-}(黄) + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(橙) + H_2O$$

酸性溶液中 $Cr_2O_7^{2-}$ 占优势，碱性溶液中 CrO_4^{2-} 为主体。酸性溶液中 Cr(VI)有强氧化性，可以把 S^{2-}、I^-、SO_3^{2-}、Cl^- 氧化。$K_2Cr_2O_7$ 的饱和溶液与浓硫酸的混合液叫铬酸洗液，用于洗涤玻璃器皿上的油污就基于它的氧化性。$K_2Cr_2O_7$ 与 Fe^{2+} 之间的氧化还原反应无副反应，故用于定量分析。也用于制革工业代替鞣酸制革，还用于制取颜料。

（3）铬的过氧化物。铬的高价化合物有过氧化物存在。在酸性溶液中，铬酸中的氧可以部分被过氧原子团取代，$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ \xlongequal{} 2CrO(O_2)_2 + 5H_2O$，过氧基配合物不稳定，会分解放出氧气。所有 Cr(VI)化合物都有毒，严禁排放。

2. Cr(Ⅲ)的化合物

Cr(Ⅲ)常见化合物有 Cr_2O_3、Cr^{3+} 盐、$Cr(OH)_3$、CrO_2^- 盐以及铬的配合物。可以把这些化合物与铝的相应化合物类比。

（1）Cr_2O_3、$Cr(OH)_3$ 是典型的两性化合物，能溶于强酸强碱溶液。

（2）Cr^{3+} 与 Fe^{3+}、Al^{3+} 相似，易水解，易与碱金属硫酸盐形成矾，如 $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$；CrO_2^- 和 AlO_2^- 相似，强烈水解。

（3）与铝不同之处：

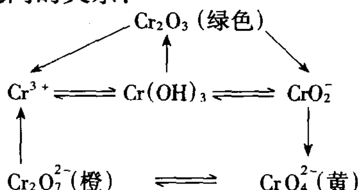
①$Cr(OH)_3$ 能浓于浓氨水中,形成配合物:$Cr(OH)_3 + 6NH_3 = [Cr(NH_3)_6](OH)_3$;

②$Cr(OH)_3$ 在碱性溶液中有还原性:$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4OH^- = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$;

$2Cr(OH)_3 + 3Na_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 2NaOH + 2H_2O$

③Cr(Ⅲ)化合物都有颜色:Cr_2O_3 绿色固体,$Cr(OH)_3$ 灰绿色,Cr^{3+} 水合离子为紫色,偏铬酸盐为亮绿色。

铬的主要物质价态之间的关系:



【例 2-31】 化学上变害为利的一个典型事例是处理含 Cr(VI)废水。其原理是:用 $FeSO_4$ 把废水中 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子还原为 Cr^{3+} 离子,并通过调节 pH,使生成物组成符合 Fe_3O_4(铁氧体)的复合氧化物 $Cr_x^{3+}Fe_{2-x}^{3+}Fe^{2+}O_4$。

(1) 处理废水时,需要加入至少为废水中铬(用 CrO_3 表示)质量多少倍的固体$FeSO_4 \cdot 7H_2O$? 实际处理可能怎样?

(2) 要使这些离子完全沉淀下来(当溶液中某种离子浓度小于 10^{-5} mol/L 时,就认为该种离子已沉淀完全),对溶液的 pH 有什么要求? [已知难溶电解质 A_mB_n 在水中存在溶解平衡:$A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$,其中$\{c(A^{n+})\}^m \cdot \{c(B^{m-})\}^n$ 为一常数,用 Ksp 表示。$Ksp_{Fe(OH)_3} = 10^{-37.4}$, $Ksp_{Cr(OH)_3} = 10^{-30.2}$, $Ksp_{Fe(OH)_2} = 10^{-15}$]

(3) 若 pH 过大,会发生什么现象?

【解析】 (1) $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$ 从得电子角度看,$Cr_2O_7^{2-}$ 相当于 $2CrO_3$,所以还原 1 mol CrO_3,需要 3 mol Fe^{2+}。又知铁氧体复合氧化物 $Cr_x^{3+}Fe_{2-x}^{3+}Fe^{2+}O_4$,即要求 $M^{3+}:Fe^{2+} = 2:1$。每得到 1 mol Cr^{3+},共生成 4 mol M^{3+},其中有 1 mol Cr^{3+} 和 2 mol Fe^{3+}。因此应多加 2 mol Fe^{2+},故有 $\frac{W(FeSO_4 \cdot 7H_2O)}{W(CrO_3)} = \frac{(2+3)M(FeSO_4 \cdot 7H_2O)}{M(CrO_3)} = \frac{5 \times 278}{100} = 13.9$

(2) $Ksp_{Fe(OH)_2}$最大,所以只要亚铁离子沉淀完全,其他阳离子也沉淀完全。设$c(Fe^{2+}) = 10^{-5}$ mol/L 时,沉淀完全。此时 $c(OH^-) = \sqrt{\frac{Ksp}{c(Fe^{2+})}} = \sqrt{\frac{10^{-15}}{10^{-5}}} = 10^{-5}$ mol/L $\Rightarrow pH = 9$

(3) $Cr(OH)_3$ 是两性氢氧化物,pH 过大,$Cr(OH)_3$ 会成为 $Cr(OH)_4^-$ 而溶解,使沉淀不完全。

四、锰的重要化合物

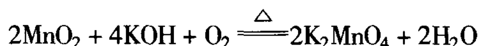
1. Mn(Ⅱ)化合物

Mn(Ⅱ)化合物均有还原性,在酸中稳定,只有很强的氧化剂才能将其氧化。如

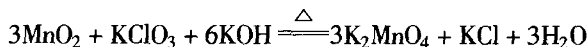
$Na_2S_2O_8$、$NaBiO_3$ 等：$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ = 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$。在碱中易被空气、$ClO_n^-$、$Na_2O_2$、$PbO_2$ 氧化：$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2MnO(OH)_2$，$2Mn(OH)_2 + 5ClO^- + 2OH^- = 2MnO_4^- + 5Cl^- + 3H_2O$

2．MnO_2 的性质

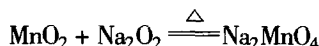
MnO_2 是灰黑色偏酸性的氧化物，性质比较稳定，在自然界中有其矿床存在，不溶于水。有氧化性和还原性。在酸性溶液中氧化性强，可以把 HCl、HBr、HCN、$H_2C_2O_4$ 氧化。将它加到玻璃中可以除去带色硫化物和亚铁盐，干电池中用 MnO_2 作除氢剂。在碱性溶液中可以被某些氧化剂氧化成锰酸盐：



$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \xlongequal{\triangle} 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$



$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH \xlongequal{\triangle} 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

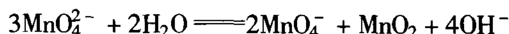


$$MnO_2 + Na_2O_2 \xlongequal{\triangle} Na_2MnO_4$$

MnO_2 还是 $KClO_3$、H_2O_2 分解的催化剂。

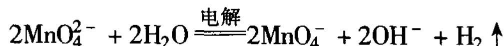
3．Mn(VI)的化合物

K_2MnO_4 是暗绿色固体，热稳定性比 $KMnO_4$ 高，680℃时分解；在碱性溶液中稳定，pH 越低越易歧化分解：

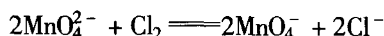


$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O = 2MnO_4^- + MnO_2 + 4OH^-$$

锰酸盐能用电解法或用氯气、次氯酸盐等氧化剂氧化为 MnO_4^-：



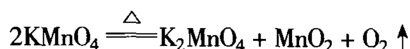
$$2MnO_4^{2-} + 2H_2O \xlongequal{电解} 2MnO_4^- + 2OH^- + H_2\uparrow$$



$$2MnO_4^{2-} + Cl_2 = 2MnO_4^- + 2Cl^-$$

4．$KMnO_4$ 的性质

$KMnO_4$ 是深紫色的晶体，其水溶液呈紫红色，有强氧化性，见光或受热或遇菌类物质易分解：

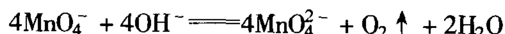


$$2KMnO_4 \xlongequal{\triangle} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

实验室用此方法制备氧气。

$KMnO_4$ 在溶液中跟还原剂反应所得产物因溶液酸碱度不同而异，通常是：在酸性较强的溶液中被还原为 Mn^{2+}，中性溶液中被还原为 MnO_2，碱性溶液中被还原为 K_2MnO_4。

$KMnO_4$ 在碱性介质中不稳定，可缓慢发生如下反应：

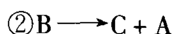


$$4MnO_4^- + 4OH^- = 4MnO_4^{2-} + O_2\uparrow + 2H_2O$$

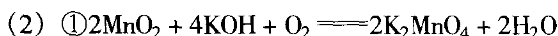
【例 2－32】 某棕褐色粉末 A 不溶于水，当 A 和 KOH 熔融后，可得一绿色熔块 B。把 B 溶于水，调节溶液至微碱性，生成紫红色溶液 C 和棕褐色沉淀 A。过滤后把沉淀 A 和浓盐酸共热，会生成一种黄绿色气体。在弱碱性紫红色溶液中加 K_2SO_3 溶液，紫红色会逐渐褪去。

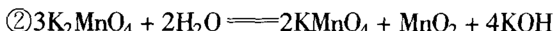
(1) 写出化学式 A ________、B ________、C ________。

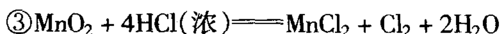
(2) 写出有关反应的化学方程式或离子方程式：

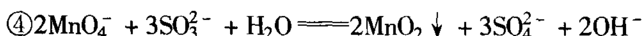
①A ⟶ B　 ②B ⟶ C + A　 ③A + 浓 HCl　 ④C + K_2SO_3

【解析】 关键是把有关元素及其价态的颜色变化和反应联系起来，推知为锰元素系列化合物：(1) A MnO_2，B K_2MnO_4，C $KMnO_4$


(2) ①$2MnO_2 + 4KOH + O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O$


②$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$

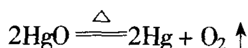

③$MnO_2 + 4HCl$(浓)$= MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

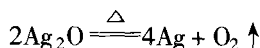

④$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$

5．金属的冶炼

金属冶炼的实质是用还原方法使金属化合物中的金属离子得到电子变成金属。由于金属的化学性质活动性不同，因此必须采用不同的冶炼方法。

(1) 热分解法。适用于冶炼活动性较差的金属，如汞和银：


$2HgO \xlongequal{\triangle} 2Hg + O_2\uparrow$

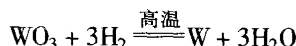

$2Ag_2O \xlongequal{\triangle} 4Ag + O_2\uparrow$

(2) 热还原法。用还原剂(C、CO、H_2、Al 等)还原金属氧化物的方法适合于中等活泼金属的冶炼。如：

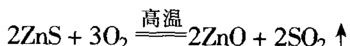
$Fe_2O_3 + 3CO \xlongequal{高温} 2Fe + 3CO_2$

$2CuO + C \xlongequal{高温} 2Cu + CO_2\uparrow$

$2Al + Cr_2O_3 \xlongequal{高温} 2Cr + Al_2O_3$

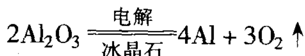

$WO_3 + 3H_2 \xlongequal{高温} W + 3H_2O$

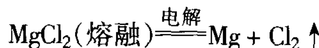
这类金属若以硫化物或碳酸盐形式存在时，应首先将其转化成氧化物后再还原。如：


$2ZnS + 3O_2 \xlongequal{高温} 2ZnO + 2SO_2\uparrow$

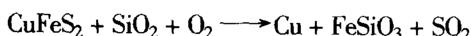
$ZnO + C \xlongequal{高温} Zn + CO\uparrow$

(3) 电解法。适合于冶炼金属活动性较强的金属。如：


$2Al_2O_3 \xlongequal[冰晶石]{电解} 4Al + 3O_2\uparrow$


$MgCl_2$(熔融)$\xlongequal{电解} Mg + Cl_2\uparrow$

【例 2-33】 用黄铁矿炼铜按反应规律和生成物可将总反应的化学方程式写成：


$CuFeS_2 + SiO_2 + O_2 \longrightarrow Cu + FeSiO_3 + SO_2$

事实上冶炼反应是分步进行的。①黄铜矿与氧气作用生成硫化亚铜和硫化亚铁；②硫化亚铁与氧气作用生成氧化亚铁，并与二氧化硅反应生成矿渣；③硫化亚铜与氧气反应生成氧化亚铜；④硫化亚铜与氧化亚铜反应生成铜。

(1) 写出上述各分步反应①②③④的化学方程式。

(2) 给出总反应的化学方程式的平衡系数。

(3) 据最新报道，有一种细菌在氧气存在下可以将黄铜矿氧化成硫酸盐，反应是在酸性溶液中发生的。试写出配平的化学方程式。

(4) 最近我国学者发现，以 $CuFeS_2$ 矿为原料在沸腾炉中和 O_2(空气)反应，生成物冷却后经溶解、除铁、结晶，得到 $CuSO_4\cdot 5H_2O$ 的成本降低了许多。实验结果如下表：

沸腾炉/℃	560	580	600	620	640	660
水溶性 Cu/%	90.12	91.24	93.50	92.38	89.96	84.23
酸溶性 Cu/%	92.00	93.60	97.08	98.82	98.16	98.19
酸溶性 Fe/%	8.56	6.72	3.46	2.78	2.37	2.28

回答下列问题：

①写出 $CuFeS_2$ 和 O_2 主要反应的化学方程式。

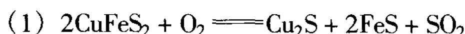
②实际生产过程中沸腾炉的温度为 600℃～620℃，控制反应温度的方法怎样？

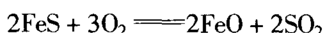
③温度高于 600℃～620℃时，生成物中水溶性 $CuSO_4$ 下降的原因。

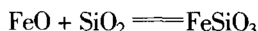
【解析】 题中给出了总反应，硫元素在产物中为 SO_2，因而在每一步反应中硫的气体产物只能是 SO_2。(1)较简单，产物基本指明了，O_2 为氧化剂，还原产物只能是 $CuFeS_2$ 中的 S 元素，氧化产物为 SO_2，其他元素的价态不变。(2)由①②③④综合可写出总反应式。细菌在酸性溶液中氧化黄铜矿成硫酸盐的形式，主要讨论产物中铁、铜元素的存在形式。铁铜在酸性氧化性溶液中，只能以 Fe^{3+}、Cu^{2+} 存在，反应式可以写出。

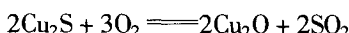
判断在沸腾炉中所发生的反应是本小题的关键，应充分利用表中数据，酸溶性铁很低，说明无水溶性铁，铁不是以硫酸盐形式存在，产物中铁以 Fe_2O_3 形式存在，而铜则以水溶性铜为主，以硫酸盐形式存在，可写出反应式。又因为反应为放热反应，控制 $CuFeS_2$ 的加入速度即可控制反应温度升高。$CuSO_4$ 部分分解，生成 CuO 而水溶性减小。

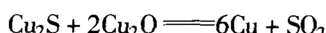
所以答案为：

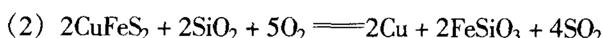

(1) $2CuFeS_2 + O_2 = Cu_2S + 2FeS + SO_2$

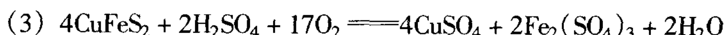

$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2$

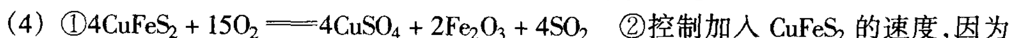

$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$


$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$


$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$


(2) $2CuFeS_2 + 2SiO_2 + 5O_2 = 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$


(3) $4CuFeS_2 + 2H_2SO_4 + 17O_2 = 4CuSO_4 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$


(4) ①$4CuFeS_2 + 15O_2 = 4CuSO_4 + 2Fe_2O_3 + 4SO_2$　②控制加入 $CuFeS_2$ 的速度，因为

$CuFeS_2$ 与 O_2 反应放热　③$CuSO_4 \overset{\triangle}{=} CuO + SO_3$

【训练题】

1. 向 10 mL 0.1 mol/L 的 $CuSO_4$ 溶液中加入 10 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液产生一种蓝色沉淀。经测定溶液中铜离子几乎全部被沉淀，该沉淀的主要成分是　(　　)

(A) $Cu(OH)_2$　(B) $Cu_2(OH)_2SO_4$　(C) $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$　(D) $Cu_2(OH)_4$

2. 向一定量的 Fe、FeO、Fe_2O_3 混合物中，加入 100 mL 1 mol/L 的盐酸，恰好使混合物完全溶解，放出 224 mL(标准状况)的气体。所得溶液中加入 KSCN 溶液无红色出现，那么若用足量的 CO 在高温下还原相同质量的此混合物，能得到铁　(　　)

(A) 11.2 g　(B) 5.6 g　(C) 2.8 g　(D) 无法确定

3. 含 n g HNO_3 的稀溶液，恰好使 5.6 g 铁粉完全溶解，若有 $\frac{n}{4}$ g HNO_3 被还原成 NO(无其他还原产物)，则 n 值不可能是　(　　)

(A) 12.6　(B) 16.8　(C) 18.9　(D) 25.2

4. 用铁酸钠(Na_2FeO_4)处理来自河流湖泊的饮用水，是一项较新的技术，与此有关的以下叙述正确的是　(　　)

①Na_2FeO_4 溶液有强酸性　②Na_2FeO_4 溶液有强氧化性　③Na_2FeO_4 溶液可使水软化

④该过程中水被消毒和净化

(A) ①③　　　　(B) ②④　　　　(C) ①②　　　　(D) ③④

5. 在溶液中,下列各组离子不能大量共存的是　　(　　)

(A) Fe^{2+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}、SO_4^{2-}　　(B) Na^+、HS^-、Cu^{2+}、Cl^-

(C) K^+、I^-、MnO_4^-、OH^-　　(D) NH_4^+、Cl^-、K^+、NO_3^-

6. 在 $FeCl_3$ 和 $AlCl_3$ 的混合液中,依次加入过量 NaI 和足量 Na_2S 溶液,最后所得的沉淀是　　(　　)

(A) FeS、$Al(OH)_3$　　(B) Fe_2S_3、I_2

(C) FeS、$Al(OH)_3$、S　　(D) $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$

7. 向 2 mL 0.5 mol/L 的 $FeCl_3$ 溶液中加入 3 mL 5 mol/L 的 KF 溶液,发现 $FeCl_3$ 溶液渐渐褪至无色,再加入 KI 溶液和 CCl_4 振荡后,静置,不见 CCl_4 层有紫红色,则下列说法正确的是　　(　　)

(A) Fe^{3+} 不与 I^- 发生反应

(B) Fe^{3+} 与 F^- 结合成不与 I^- 反应的物质

(C) F^- 使 I^- 的还原性减弱

(D) Fe^{3+} 被 F^- 还原为 Fe^{2+},使溶液中不再存在 Fe^{3+}

8. 用稀 H_2SO_4 酸化的 H_2O_2 溶液中,加入乙醚后液体分层,再加入少量 $K_2Cr_2O_7$ 溶液并振荡,在乙醚层中出现深蓝色,这是因为生成的 CrO_5 溶于乙醚所致。CrO_5 的结构为

```
O  O  O
|\ || /|
| Cr   |
|/   \ |
O     O
```

,上述反应的方程式:$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ = 2CrO_5 + 5H_2O$。下列叙述中正确的是　　(　　)

(A) $Cr_2O_7^{2-}$ 被氧化成 CrO_5　　(B) H_2O_2 被还原成 H_2O

(C) 反应不属于氧化还原反应　　(D) 此反应可用于检验 $Cr_2O_7^{2-}$

9. 一定量 Fe 和 Fe_2O_3 的混合物投入 250 mL 2 mol/L HNO_3 溶液中,固体完全溶解后,生成 1.12 L(标准状况) NO(HNO_3 的还原产物假定仅此一种)。再向反应后的溶液中加 1 mol/L NaOH溶液,要使铁元素完全沉淀下来,所加入的 NaOH 溶液的体积最少是　　(　　)

(A) 450 mL　　(B) 500 mL　　(C) 400 mL　　(D) 无法确定

10. 当向蓝色的 $CuSO_4$ 溶液中逐滴加入氨水时,观察到首先生成蓝色沉淀,而后沉淀又逐渐溶解成深蓝色溶液,向深蓝色溶液中通入 SO_2 气体,又生成了白色沉淀。将白色沉淀加入稀硫酸中,又生成了红色粉末状固体和 SO_2 气体,同时溶液呈蓝色。根据上述实际现象分析推测,下列描述正确的有　　(　　)

(A) Cu^{2+} 和 Ag^+ 相似,能与 NH_3 结合生成铜氨络离子

(B) 白色沉淀为 +2 价铜的某种亚硫酸盐,溶于 H_2SO_4 发生复分解反应

(C) 白色沉淀为 +1 价铜的某种亚硫酸盐,在酸性条件下发生了自身氧化还原反应

(D) 反应过程中消耗的 SO_2 与生成的 SO_2 的物质的量相等

11. 有 CuS、Cu_2S 各 1 g,要区别它们应采取的最简便的方法是　（　　）
(A) 在日光灯下比较它们的颜色来区分
(B) 用称重、灼烧、称重的方法测试
(C) 用浓 NaOH 溶液煮沸后测 S^{2-}
(D) 用灼烧后生成的气体用碱吸收测量质量差

12. 镧(La)是一种活泼性比锌更强的稀土元素,它的氧化物分子式 La_2O_3,$La(OH)_3$ 是不溶于水的碱;而 $LaCl_3$、$La(NO_3)_3$ 都溶于水。现有下列几种组合:
①$La_2O_3 + HCl$　②$La + HCl$　③$La(OH)_3 + HCl$
④$NaCl + La(OH)_3$　⑤$La + Cl_2$　⑥$La_2O_3 + KCl$
能直接制得 $LaCl_3$ 的反应是　（　　）
(A) ①②③④　(B) ①②③⑤　(C) ②③⑤⑥　(D) ①②③④⑤

13. 现有铷和锌组成的合金共 10 g,与水作用有 1.12 L 氢气(标准状况下)放出,则合金中锌的质量分数为(提示:锌同铝一样能溶于强碱)　（　　）
(A) 57.25%　(B) 42.75%　(C) 28.63%　(D) 以上都不正确

14. 某铁的氧化物,用 1.4 mol/L 的盐酸 50 mL 恰好完全溶解,所得溶液还能吸收 56 mL(标准状况)Cl_2,使其中 Fe^{2+} 全部转化为 Fe^{3+},则该氧化物的化学式为　（　　）
(A) Fe_2O_3　(B) Fe_3O_4　(C) Fe_4O_5　(D) Fe_5O_7

15. 用足量稀 H_2SO_4 溶解 FeS 和 $Fe(OH)_3$ 的混合物 28.3 g,得到 1.6 g 硫,则原混合物中 FeS 的质量可能为　（　　）
(A) 4.4 g　(B) 10.7 g　(C) 17.6 g　(D) 23.9 g

阅读下面短文,回答 16 ~ 18 题。

湿法炼锌过程中,电解液是含有 Fe^{2+}、Fe^{3+}、Cu^{2+} 和 Cl^- 等离子的硫酸锌溶液。Fe^{2+} 等杂质离子对下一道锌的电解工序有妨碍,必须除去。

16. 为使 Fe^{2+} 完全转化为 Fe^{3+},可选用的氧化剂是下列中的　（　　）
(A) $KMnO_4$ 溶液　(B) $K_2Cr_2O_7$ 溶液
(C) H_2O_2　(D) 在酸性介质中通 O_2

17. 为除去铁应使电解液的 pH 达到 4,为此加入的最佳试剂是下列的　（　　）
(A) Al_2O_3　(B) $NH_3·H_2O$　(C) NaOH　(D) ZnO

18. 下列试剂中,除去 Cl^- 离子的最佳试剂是　（　　）
(A) $AgNO_3$　(B) Ag_2SO_4　(C) $Pb(NO_3)_2$　(D) HNO_3

19. 在 100 mL 的 $FeBr_2$ 溶液中,通入 2.24 L 的标准状况下的氯气,充分反应后,溶液中 1/3 的 Br^- 被氧化成溴单质。求原 $FeBr_2$ 溶液的物质的量浓度。

20. 硫酸铜溶液与碳酸钠溶液反应,可以得到绿色的碱式碳酸铜沉淀,同时生成一种正盐和一种酸式盐。写出这个反应的化学方程式＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

21. 将等物质的量的两种氧化物溶于 100 mL 硫酸中,而后逐滴加入 1.00 mol/L 的 NaOH 溶液。当加入的 NaOH 的体积 $V_1 = 50$ mL 时,开始有沉淀析出,且沉淀量随 NaOH 加入逐渐增加。当 NaOH 的体积 $V_2 = 650$ mL 时,沉淀量达到最大值,继续滴加 NaOH 时,沉淀量逐渐减小。当 $V_3 \geq 750$ mL 时,沉淀量不再改变。

(1) 最初加入的 50 mL NaOH 溶液的作用是______________________。

(2) 计算所用硫酸的浓度。

(3) 试判断两种氧化物各是什么,并计算其物质的量。

22. 水具有很高的热稳定性,即使加热到 2 000 K 也只有 0.588%的水分解成氢气和氧气。科学家已经找到了一种方法,分三步可使水在 500℃以下分解:首先在 500℃下加热 $FeCl_2$ 水溶液,将生成的 Fe_3O_4 在 HCl 介质中与 Cl_2 在 100℃时反应,最后将生成的固体物质在 300℃时加热分解。则该三步反应的化学方程式分别是:(1) ______________;(2) ______________;(3) ______________。

23. 标准电极电位的高低可以表明物质在水溶液中其氧化态氧化性的强弱以及还原性的强弱。标准电极电位代数值越高,其氧化态氧化性越强,其还原态还原性越弱。已知:$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.77\text{ V}$;$E^0_{(CN)_2/CN^-}=0.37\text{ V}$;$E^0_{PbO_2,H^+/Pb^{2+}}=1.46\text{ V}$;$E^0_{Cl_2/Cl^-}=1.36\text{ V}$。

Fe^{3+} 具有中等强度的氧化性,又由于它具有空轨道,因此可以与许多具有孤对电子的离子形成配离子,如与 H_2O、Cl^-、SCN^-、F^-、$C_2O_4^{2-}$、CN^- 等配合。CN^- 在性质上与卤离子 X^- 相似,而 $(CN)_2$ 则似游离卤素 X_2,故 $(CN)_2$ 称为拟卤素。

制备黄血盐 $K_4[Fe(CN)_6]$ 可以由 $FeSO_4$ 与 KCN 直接在溶液中作用而合成,但制备赤血盐 $K_3[Fe(CN)_6]$ 却不能直接用 Fe^{3+} 离子与 CN^- 直接作用而得,而是采用氧化剂 Cl_2 或 H_2O_2 将黄血盐氧化为赤血盐。

今有稀盐酸、稀硫酸、硫酸铁、硫酸亚铁、KCN、H_2O_2 等试剂,请选择适当试剂,按要求回答下列问题:

(1) 写出制备黄血盐的化学方程式。

(2) 写出制备赤血盐的化学方程式。

(3) 不能用 $Fe_2(SO_4)_3$ 与 KCN 直接反应制备赤血盐的原因是什么?

24. 铬在很多领域有较大用途。铬化合物中,Cr(Ⅵ)主要以 CrO_4^{2-}(溶液为黄色)和 $Cr_2O_7^{2-}$(溶液为红色)形态存在,在酸性条件下具有很强的氧化性,能被还原剂还原成 Cr^{3+}(溶液为绿色);Cr(Ⅵ)化合物水溶性很强,而铬(Ⅲ)化合物水溶性很低。试回答下列问题:

(1) 用 $K_2Cr_2O_7$ 可以装配检验司机是否酒后开车的装置。其检测方法的设想是________;现象是________;离子方程式是____________________。

另一方面,铬对环境造成污染。其中,Cr(Ⅵ)的毒性比铬(Ⅲ)毒性强 200 倍。制革厂排放的污泥中约有 1/3 是有机物,其余是大量的含铬物质,直接排放污泥会对环境造成污染。1996 年,外国科学家研究成功了一种技术,它较好地解决了制革厂废物利用与环境保护问题。工艺流程如下:

Ⅰ. 污泥与普通粘土以一定比例混合(污泥占 25%～30%)后制成砖坯,在窑中 850℃～950℃温度灼烧;

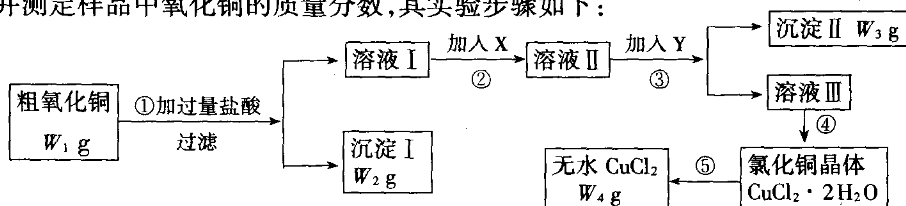
Ⅱ. 灼烧前期向窑中鼓入补充了氧气的空气;

Ⅲ. 灼烧后期改用普通空气,且故意限制入窑空气的数量,使呈缺氧状态。烧制完成后,直至窑温降至 200℃以下,才允许空气自由流通。试回答:

（2）前期鼓入富氧空气的原因是______________________________。

（3）后期限制空气流入量的原因是______________________________。

25．某化学兴趣小组拟用氧化铜(含少量氧化亚铁和不溶于酸的杂质)制取无水氯化铜，并测定样品中氧化铜的质量分数，其实验步骤如下：



实验过程中pH的控制参照表1中的数据；加入的X、Y试剂在表2中选用：

表1

物质	沉淀开始时的pH	沉淀完全时的pH
$Fe(OH)_2$	7.6	9.6
$Fe(OH)_3$	2.7	3.7
$Cu(OH)_2$	5.2	6.4

表2

A	碱式碳酸铜	E	双氧水
B	氢氧化钠	F	稀硝酸
C	氨水	G	高锰酸钾
D	氧化铜	H	氯水

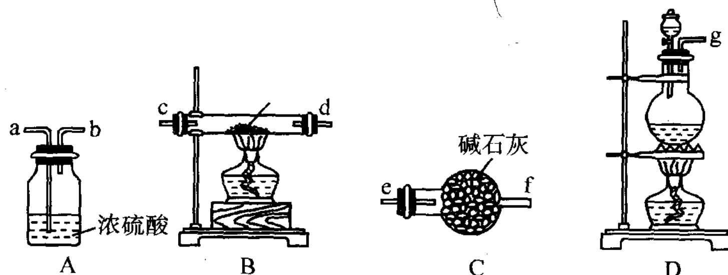
试回答下列问题：

（1）沉淀Ⅱ的成分是(写化学式)________________。

（2）物质X可选用表2中的________(填序号)；

物质Y可选用表2中的________(填序号)。

（3）第⑤步操作需在HCl气流下进行，所需装置如图：

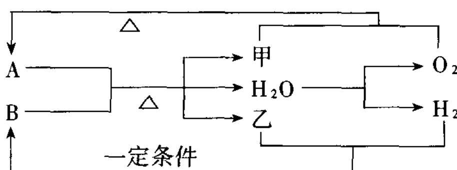


按气体流动方向从左到右，各装置的连接顺序(填字母)为______________。D中所发生反应的化学方程式为____________________________。C的作用是__________________________。

(4) 若第④步中有 80% 的氯化铜进入晶体，其余各步的转化都是完全的，则样品中氧化铜的质量分数的计算式是________。

26. 某化合物中含 X、Y、Z 三种元素，X 为一种金属元素，其组成比为 X:Y:Z = 1:2:4。将 1.98 g 该化合物溶于水，滴加适量稀硫酸后，再加入 1.12 g 还原铁粉，恰好完全反应生成 Fe^{2+}。向反应后的溶液中加入适量 KOH 溶液致 Fe^{2+} 刚好完全沉淀，过滤，将沉淀充分加热后，得到红色 Fe_2O_3 粉末 2.4 g。将滤液在一定条件下蒸干，只能得到一种纯净不含结晶水的含氧酸盐(不是复盐)6.96 g。试通过计算推断该化合物的化学式。

27. A、B 均为由两种元素组成的常见化合物，甲、乙均为常见的单质，在常温下甲为固体，乙为气体，它们之间的关系如图所示：



据此判断：

(1) A、B 的化学式。

(2) 甲、乙的名称。

28. 我国有世界上最丰富的稀土矿产资源，稀土元素是钇(Y)和镧系元素的总称。它们在化合物中最稳定的价态是 +3 价。稀土化合物中的二氧化铈(CeO_2)是强氧化剂，它与硫酸在水溶液中反应的化学方程式是________。

29. $FeSO_4$ 溶液在 pH = 2 时暴露在空气中是比较稳定的。如在该溶液中加入氧化亚铁硫杆菌后，大部分 Fe^{2+} 离子可迅速转化成 Fe^{3+}(Fe^{3+} 是浸出硫化矿物的良好的溶剂)。这一反应是细菌浸出矿物的重要反应之一，该反应方程式为________。

30. 某金属能形成多种氧化物，它在其中一种氧化物中的氧化态为“n”，在另一种氧化物中的氧化态为“$n+5$”，后者转化成前者时，失重 36.1%(质量)。通过计算确定该金属为何种元素，写出两种氧化物之间转化的化学方程式。

31. 写出下列反应的化学方程式：

(1) 金属锰可以用四氧化三锰为原料通过铝热法来制备。试写出配平的化学方程式。

(2) CS_2 是一种有恶臭的液体，把它滴入硫酸酸化的高锰酸钾水溶液中，将析出硫磺，同时放出 CO_2，写出配平的化学方程式。

(3) 在新生代的海水里有一种铁细菌，它能提取海水中的亚铁离子，并能把它转变成它们的皮鞘 Fe_2O_3。该反应的另一个反应物是 CO_2，其在反应后转变成有机物，可用甲醛来表示，试写出配平的离子方程式。

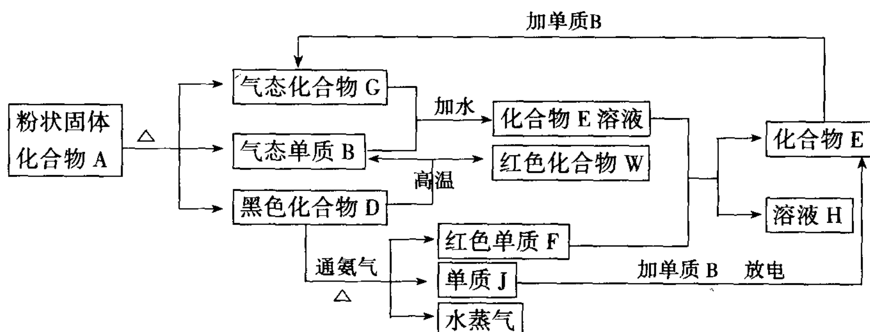
(4) 地球化学家用实验证实，金矿常与磁铁矿共生的原因是：在高温高压的水溶液(即所谓“热液”)里，金的存在形式是[AuS^-]络离子，在溶液接近中性时，它遇到 Fe^{2+} 离子会发生反应，同时沉积出磁铁矿和金矿，试写出配平的化学方程式。

(5) 矿物胆矾就是 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,当它溶于水渗入地下,遇到黄铁矿(FeS_2),铜将以辉铜矿(Cu_2S)的形式沉积下来;而反应得到的铁和硫则进入水溶液,该溶液无臭味,透明不浑浊,绿色,呈强酸性,在有的矿区常可见到这种具有强腐蚀性的地下水(俗称黑水)渗出地面。上述反应可以用一个化学方程式来表示,试写出配平的化学方程式。

(6) 用 $Fe_2(SO_4)_3$ 水溶液可溶解煤中的 FeS_2[注:用过的溶液可经简单化学方法处理后转化为 $Fe_2(SO_4)_3$ 供往复循环使用],试写出配平的化学方程式。

32. 汞与次氯酸(摩尔比 1:1)发生反应,得到 2 种反应产物,其一是水。该反应的方程式为①________,反应得到的含汞产物的中文名称为②________。

33. 根据下图所示的 A、B、D、E、F、G、H、J、W 等常见物质转化关系,回答有关问题:



(1) 红色单质 F 的化学式为________,黑色化合物 D 的化学式为________,化合物 A 的化学式为________,化合物 W 的化学式为________。

(2) 化合物 G、单质 B 跟水反应生成化合物 E 的化学方程式为________。

(3) 化合物 D 与氨气反应的方程式为________。

(4) 单质 F 与化合物 E 反应的化学方程式为________。

34. 生产重铬酸钠的专业厂是用铬铁矿(主要成分是 $Cr_2O_3 \cdot FeO$,还有一定量的 Al_2O_3 等)为原料的,其生产过程如下:

(1) 在特制熔炉中将铬铁矿和过量纯碱混合,在 1 100℃左右通空气进行氧化:Cr_2O_3 发生反应的化学方程式为 $2Cr_2O_3 +$ ________ $+ 3O_2 = 4Na_2CrO_4 + 4CO_2\uparrow$,$Al_2O_3$ 发生反应的化学方程式为________。

(2) 经过上述过程后的反应料(称熟料),冷却后用水浸取,其中可溶性物质主要有________,不溶性杂质主要有________,不溶性杂质经过滤除去。

(3) 为除去滤液中的铝元素,用稀硫酸将溶液 pH 调节为 7 ~ 8,其反应的离子方程式________。

(4) 除去铝元素后的滤液,再用硫酸调至 pH 为 2 ~ 3,这时可得 $Na_2Cr_2O_7$ 溶液,其反应的化学方程式为:$Na_2CrO_4 + H_2SO_4 =$ ________。通过蒸发后可除去 Na_2SO_4 晶体,从而得到较纯的 $Na_2Cr_2O_7$ 溶液。

(5) 在步骤(1)中,有时加入石灰石,其目的不是造渣。但不加石灰石,反应会很缓慢,而且十分不完全。试问加石灰石的目的是什么?

(6) 在步骤(3)中用硫酸酸化时,能否用盐酸来代替硫酸?

35. 化学需氧量(COD)是水体质量的控制项目之一,它是量度水中还原性污染物的重要指标。COD是指用强氧化剂(我国采用 $K_2Cr_2O_7$)处理一定量的水样时所消耗的氧化剂的量,并换算成以 O_2 作为催化剂时,1 L水样所消耗 O_2 的质量(mg/L)。

现有某废水样品20.00 mL,加入10.00mL 0.040 00 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 溶液,并加入适量酸和催化剂,加热反应2小时。在指示剂存在下用0.100 0 mol/L $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 溶液滴定多余的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液,共用去 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 溶液12.00 mL。

(1) 已知 $K_2Cr_2O_7$ 在酸性溶液中作氧化剂时,被还原成 Cr^{3+}。请写出 $K_2Cr_2O_7$ 与 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 在 H_2SO_4 存在下反应的化学方程式。

(2) 计算该废水的COD。

(3) 在锻造、机械、印染、造纸、电镀、蓄电池等工厂排放的污水中,COD特别高的是________。

36. 由铜粉、铁粉、无水硫酸铜白色粉末组成的混合物22.4 g,分成质量相等的两份,分别投入到甲、乙两个烧杯中。在甲烧杯中加入足量水,充分搅拌后,最终剩余8.00 g固体;在乙烧杯中,加入足量的91.5 g稀硫酸,搅拌并充分反应后,测得乙烧杯中留有2.50 g红色固体和100 g浅绿色溶液(此时溶液中只含有一种溶质 $FeSO_4$)。求:(1)原22.4 g混合物中硫酸铜的质量;(2)乙烧杯溶液中 $FeSO_4$ 的质量分数。

37. 在某 $KReO_4$ 酸性溶液中含Re 26.65 mg,将其通过一个装有Zn粒的反应柱后,ReO_4^- 离子被还原。用0.020 00 mol/L $KMnO_4$ 标准溶液滴定还原后收集到的溶液(包括洗涤液),当滴到11.45 mL时,还原态的Re又全部被氧化成 ReO_4^-。

(1) 用计算说明被还原后Re的氧化数。

(2) 试画出 ReO_4^- 的结构式(几何构型)。

第三章　有机化学

中学化学中接触的只是一些最典型的有机物，介绍的只是一些最基础的有机化学规律。但从这些基础内容入手可以延伸出更多的有机化学知识，以这些最基础的规律为起点进行挖掘、迁移可得到更多的规律，高中化学竞赛中的有机化学试题往往是在这个层面上来考测参赛者的多种能力。这一章中我们撇开中学化学中的章节体系，以化学竞赛试题的热点问题为线索来展开。

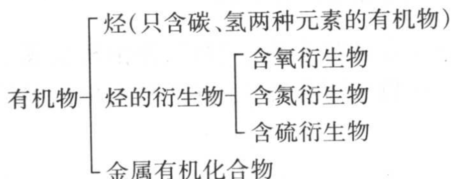
第一节　有机物组成、结构问题研究

一、分类和组成

1. 有机物分类

有机物种类繁多，已达千万种，中学化学中简单地把有机物分成烃、烃的衍生物两大类，实际上从不同的角度可以有不同的分类方法。如：

(1) 从组成元素角度可以分为：



(2) 从有机物中所含官能团角度可进行细分：如把烃分成烯烃、炔烃、芳香烃、环烷烃；把衍生物分成醇、醚、酚、醛、酮、羧酸、酯、胺、酰胺、硝基化合物等等。由此延伸，含有多种官能团的有机物就可以属于不同的类型。

如深入下去，对于中学化学所涉及的某一类有机物还可进一步细分成多种类型。如，醇可以再分为：饱和醇、不饱和醇、芳香醇；一元饱和醇、二元醇、多元醇。

(3) 从有机物来源角度可以分为：天然有机物(主要有油脂、糖类和蛋白质等三类)、人工合成有机物；从有机物的相对分子质量角度可以分为小分子有机物、高分子有机物等等。

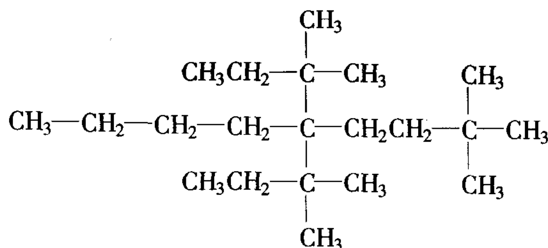
所以，涉及到有关分类的试题，要先弄清分类的标准，然后再解决有关问题。

2. 有机物命名

对有机物命名时，一般采用的方法是习惯命名法与系统命名法。前者只适用于一些简单的化合物，而后者是一种严格的命名法。由于有机物种类繁多，下面重点介绍三种类型的有机物命名。

(1) 开链烃及其单官能团的衍生物。命名的关键在于选择主链、确定编号、表述支链

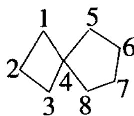
位置。例如：



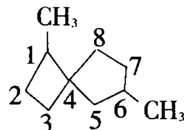
其名称为：2,2－二甲基－5,5－二(1,1－二甲基丙基)壬烷。

(2) 脂环烃。单环的命名较容易，若是环与环之间有共同碳原子的多环烃，可据这些共同碳原子的位置与数目分为螺环烃与桥环烃。

①两个环共用一个碳原子，称为螺环烃。这个共用的碳原子则称为螺原子。命名时，将组成环的碳原子总数称为“螺某烷”，再把连接于螺原子两边的两个环的碳原子数目，按由小到大的次序写在“螺”和“某烷”之间的方括号里，数字用逗号分开。编号则从较小环中邻接于螺原子的一个碳原子开始，编完小环，再编螺原子与大环，再在此基础上使取代基及官能团编号尽可能小。例如：

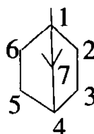


螺[3,4]辛烷

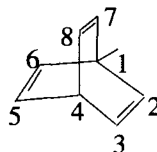


1,6－二甲基螺[3,4]辛烷

②共用两个或更多个碳原子的环烃叫桥环烃。命名时先确定“桥”，并由桥头碳原子之一开始编号，其顺序是先经“大桥”再经“小桥”，环数应写在环前；方括号内标出各桥的碳原子数；最后写某烷。例如：

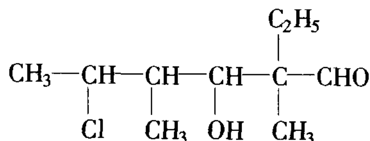


1,7,7－三甲基－二环[2,2,1]庚烷



1－甲基－二环[2,2,2]－2,5,7－辛三烯

(3) 含多个官能团的化合物。命名时，关键在于选择主链，应尽可能选择含较多官能团的最长链为主链。环状化合物应以环核为母体，并选择一个主要官能团作词尾(如羧基、磺酸基等)，其他官能团一律作取代基。例如：



名称为：2,4－二甲基－2－乙基－3－羟基－5－氯己醛。

当双键与叁键处于同一分子内时，该分子命名为炔，其编号方法采取重键最小原则，即重键(双键和叁键)均应给予尽可能小的编号。例如：$CH_3—C≡C—CH═CH_2$ 应为

1-戊烯-3-炔,而不命名为4-戊烯-2-炔。

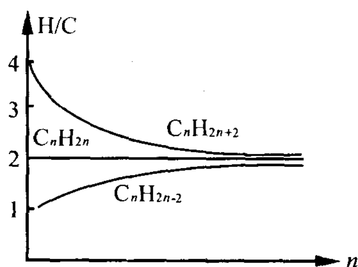
3．有机物组成

竞赛试题中经常会涉及到有机物的组成问题,这里不是要你去死记这类规律,而是要学会从不同角度去分析、归纳。

(1) 从元素种类角度剖析。元素种类与有机物相对分子质量、有机物分子中原子个数等有一定的联系。如,烃和只含碳、氢、氧三种元素的衍生物分子中,氢原子个数必为偶数值,它们的相对分子质量一般为偶数值;含碳、氢、氧、氮四种元素的有机物分子中,若氮原子个数为奇数,氢原子个数也必为奇数,若氮原子个数为偶数,氢原子个数也必定为偶数。

(2) 常见有机物的组成特征。最简式相同→原子数之比必相等,各元素的质量百分数必相等。最简式相同的物质不论以何种比例混合,所得混合物中原子数比不变、质量百分数不变,取等质量混合物燃烧后生成水量、二氧化碳量相等。

烷、烯、炔三种烃的通式分别为 C_nH_{2n+2}、C_nH_{2n}、C_nH_{2n-2},由此可总结出三种烃的H/C原子数关系。如右图:



从中可推广出如下规律:①三类烃比较,含氢元素的质量分数大小关系为:各种烷烃 > 各种烯烃 > 各种炔烃。②烷烃之间比较,含氢质量分数大小关系为:含碳原子数少的烷烃 > 含碳原子数多的烷烃。③炔烃之间比较,含氢质量分数大小关系为:含碳原子数多的单炔烃 > 含碳原子数少的单炔烃。④等质量烃燃烧时耗氧量大小规律为:含碳原子数少的烷烃 > 含碳原子数多的烷烃 > 烯烃 > 含碳原子数多的炔烃 > 含碳原子数少的炔烃;若是等质量的三类烃的混合物燃烧,耗氧量大小规律为:烷与烷的混合物 > 烷与烯的混合物 > 烯与烯的混合物 > 烯与炔的混合物 > 炔与炔的混合物。⑤等质量烃燃烧时生成二氧化碳量的大小规律为:含碳原子数少的炔烃 > 含碳原子数多的炔烃 > 烯烃 > 含碳原子数多的烷烃 > 含碳原子数少的烷烃。根据上图还可推出更多的规律,实际上只要抓住这一点,学习中用不着单纯去记忆,规律可以随用随出。

根据有机物的通式可以挖掘出许多规律,反过来我们也可以从某个目的出发去总结有机物的通式。如,可从碳原子数与所形成的共价键数出发总结通式(键数用I表示):烷烃(C_nI_{3n+1})、烯烃和环烷烃(C_nI_{3n})、炔烃(C_nI_{3n-1})。再如,为了研究有机物燃烧时耗氧量和生成CO_2、H_2O之间的关系,可把有机物的通式变成:$(C_xH_y)\cdot(CO_2)_m\cdot(H_2O)_n$。

(3) 几组相对分子质量相等的有机物。

从各类有机物的通式可总结出几组相对分子质量相等的规律:

饱和一元醇的通式为 $C_aH_{2a+2}O$、饱和一元羧酸的通式为 $C_bH_{2b}O_2$,可推导出当 $a = b+1$时,饱和一元醇与饱和一元羧酸的相对分子相对质量相等(如乙酸和丙醇)。

烷烃的通式为 C_aH_{2a+2}、饱和一元醛通式为 $C_bH_{2b}O_2$,可推导出当 $a = b+1$ 时,烷烃与饱和一元醛的相对分子质量相等(如乙烷与甲醛)。

延伸开来可知道,醚与酯、酚与芳香酸等有机物间也有类似的相等的关系。

【例3-1】 某有机物分子式 $C_{16}H_{23}Cl_3O_2$，分子中不含环和叁键，则分子中的双键数为 （　　）

(A) 5　　(B) 4　　(C) 3　　(D) 2

【解析】 答案为B。可有多种方法来分析解答。

方法一：若该物质为二元醇的氯代物，用饱和二元醇的分子式通式 $C_nH_{2n+2}O_2$ 来确定物质组成。把氯原子换成氢原子与上式比较，分子式为 $C_{16}H_{26}O_2$，$(2\times16+2)-26=8$，可知相差8个氢原子，即相差4个双键。

方法二：假设该物质为酸或酯的氯化物，由饱和烃基酯或饱和一元羧酸的分子通式为 $C_nH_{2n}O_2$ 来确定物质组成，同理得 $C_{16}H_{26}O_2$，$2\times16-26=6$，组成上相差6个氢原子，即含3个碳碳双键，加上官能团上的碳氧双键，分子中双键总数为4。

【例3-2】 CH_4 分子为正四面体结构，若 CH_4 分子中的氢原子能被F、Cl、Br、I四种卤素原子取代，那么所得卤代烃的种数有 （　　）

(A) 68　　(B) 69　　(C) 70　　(D) 71

【解析】 答案选B。"CH_4 分子中的氢原子能被F、Cl、Br、I四种卤素原子取代"，取代产物有以下几种形式：

一卤取代物：CH_3X；二卤取代物：CH_2X_2、$CH_2X^1X^2$；三卤取代物：CHX_3、$CHX_2^1X^2$、$CHX^1X^2X^3$；四卤取代物：CX_4、$CX_2^1X_2^2$、$CX_3^1X^2$、$CX_2^1X^2X^3$、$CX^1X^2X^3X^4$。

在这个基础上再用组合方法可计算：

一卤代物：$C_4^1=4$ 种；二卤代物：$C_4^1+C_4^2=10$ 种；三卤代物：$C_4^1+C_4^1\cdot C_3^1+C_4^3=20$ 种；四卤代物：$C_4^1+C_4^2+C_4^1\cdot C_3^1+C_4^1\cdot C_3^2+C_4^4=35$ 种。共有69种。

【例3-3】 在有机物中，氮常显奇数价，例如乙酰胺的结构简式和分子式分别为：CH_3CONH_2 和 C_2H_5NO。

已知：有机物A的相对分子质量为128。

(1) 若A为烃，且含苯环，则A的分子式为__________。

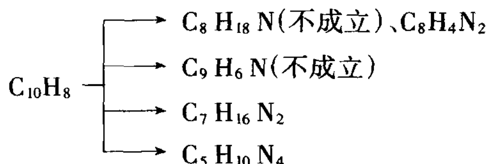
(2) 若A由碳、氢、氧三种元素组成，且A分子式中有一个羧基，则A的分子式为__________。

(3) 若A由碳、氢、氮三种元素组成，且A分子中氮原子相对最少，则A的分子式为__________。

【解析】 (1) 从A的相对分子质量128可推出A若为烃且只含碳、氢元素，分子中碳原子数最多的物质其分子式为 $C_{10}H_8$，进而可推得还可能为 C_9H_{20}。由于A分子中含有苯环，分子式只能是 $C_{10}H_8$。

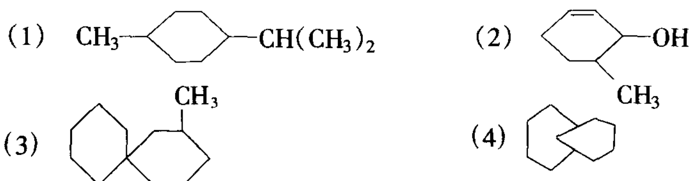
(2) A分子中有一个羧基，应有2个氧原子，从 $C_{10}H_8$ 为起点可推出(减去3个碳原子，增加4个氢原子)A的分子式为 $C_7H_{12}O_2$。

(3) 由A的相对分子质量为128，是偶数值，且碳原子、氮原子的相对原子质量分别为12和14，都为偶数值，所以氢原子数只能是偶数值。所以有



A 的分子式可能为 $C_8H_4N_2$、$C_7H_{16}N_2$、$C_5H_{10}N_4$。

【例 3-4】 试采用系统命名法对下列有机物命名：



【解析】 (1) 以环己烷为母体，甲基与异丙基为取代基，命名为 1-甲基-4-异丙基环己烷。

(2) 根据多官能团的次序优先规则，应命名为 6-甲基-环己-2-烯-1-醇。

(3) 作为螺环烃，应考虑甲基的编号，命名为 2-甲基螺[5,5]十一烷。

(4) 这是一种桥环烃，命名为二环[4,4,1]十一烷。

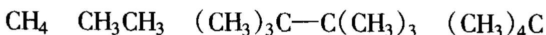
【例 3-5】 从理论上分析，某些烷烃分子的卤代烃只有一种。

(1) 写出这些烷烃中式量最小的 4 种烷烃的结构简式。

(2) 下列烷烃的一卤代物是否只存在一种同分异构体？并说明判断依据。

①$C_{728}H_{1458}$　②$C_{1458}H_{2918}$

【解析】 第(1)小题比较简单，这四种烷烃分别为：



CH_4　CH_3CH_3　$(CH_3)_3C—C(CH_3)_3$　$(CH_3)_4C$

第(2)小题的解答可以从这四种烷烃的结构上找规律。我们很快就可发现，一卤代烷只有一种的烷烃可分为两个系列：其一是单中心的甲烷系列，其碳原子数通式符合$(2\times3^{n-1}-1)$，即一种烷烃中所含的碳原子数与氢原子数之和等于后一种烷烃中所含的碳原子数。或可理解为甲烷分子中的 4 个氢原子被 4 个相同的烃基取代。这样，由 CH_4 便推得 C_5H_{12}，又由 C_5H_{12} 推得 $C_{17}H_{36}$ 等等；其二是双中心的乙烷系列，其碳原子数通式符合 3^n-1，即一种烷烃中所含的碳原子数与氢原子数之和等于后一种烷烃中所含的碳原子数。这样，由 C_2H_6 推得 C_8H_{18}，由 C_8H_{18} 推得 $C_{26}H_{54}$ 等等。由此，根据所求物质中的碳原子数，倘能符合上述两个通式之一，即求得 n 的正整数解，便可知一卤代烷是否仅存在一种异构体。经检验，$C_{728}H_{1458}$ 满足 $3^n-1(n=6)$，即说明它有一卤代烷，且仅存在一种异构体。

二、有机物结构特征与同分异构体问题

1. 同分异构体中结构差异的具体表现

第一类：类别异构。常见有①分子式同为 C_nH_{2n} 的单烯烃和环烷烃；②分子式同为 C_nH_{2n-2} 的单炔烃和二烯烃或环烯烃；③分子式同为 $C_nH_{2n+2}O$ 的饱和一元醇和醚；④分

子式同为 $C_nH_{2n}O$ 的醛、酮、烯醇等;⑤分子式同为 $C_nH_{2n}O_2$ 的酯和羧酸等;⑥分子式同为 $C_nH_{2n-6}O$ 的酚、芳香醇、芳香醚等;⑦氨基酸、硝基烷烃等。

从结构差异上看,其中第①、②两类表现在碳原子形成重键还是形成环;第③、④、⑤、⑥四类表现在氧原子的连接方式上;第⑦类表现在氮原子的结构上。掌握这些基本结构变化形式,可以类推一些更复杂的同分异构体。

第二类:碳链异构。多碳原子的有机物中碳原子间可以直链方式连接,也可以支链方式连接。

第三类:位置异构。由于官能团连接的位置不同而产生的同分异构体。主要有两种情况,一是碳链上,二是碳环上。如乙基环己烷一个氢原子被氯原子取代就有六种取代位置,可生成六种产物(其中环上的一氯取代物有四种、乙基上的一氯取代物有两种)。

第四类:顺反异构。

第五类:光学异构。

第六类:构象异构。

具体见下表。

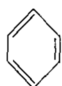
异构现象		产生原因	实　例
构造异构	碳链异构	碳链形状不同	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ 与 $(CH_3)_4C$
	位置异构	基团连接位置不同	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ 与 $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ 1-丁烯　　2-丁烯
	官能团异构	官能团不同	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ 与 $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$ 1,3-丁二烯　　丁炔
立体异构	顺反异构	由于双键或环的存在,使原子或基团在空间的排列方式不同	Cl　Cl / C=C / H　H 与 Cl　H / C=C / H　Cl Cl　Cl / △ / H　H 与 Cl　H / △ / H　Cl
	对映异构	分子具有手性*	COOH / $CH_3{-}C{-}H$ / NH_2 与 COOH / $H{-}C{-}CH_3$ / NH_2
	构象异构	分子中的单键发生旋转	OH / Cl / H H / H H 与 H H / Cl / OH / H H

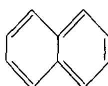
*:手性指实物与镜像不能相互重合的性质。

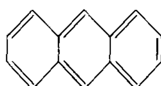
2．有机物不饱和度的计算方法

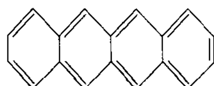
有机物的不饱和度也称为缺氢度，即对有机物缺氢程度的一种表示方法。公式为：$\Omega=$碳原子数$+1-\frac{\text{氢原子数}}{2}-\frac{\text{卤原子数}}{2}+\frac{\text{三价氮原子数}}{2}$（由于O、S等皆为二价元素，与$\Omega$的大小无关，故不必考虑）

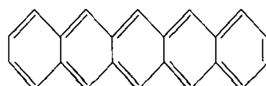
【例3-6】 下面是苯和一组稠环芳香烃的结构式：


①苯


②萘


③蒽


④并四苯


⑤并五苯

（1）写出化合物②～⑤的分子式：②________，③________，④________，⑤________。

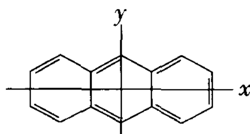
（2）这组化合物的分子式通式是________________（以含 m 的表示式填在横线上，$m=1,2,3,\cdots$）

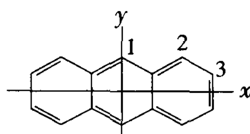
（3）由于取代基的位置不同，产生的异构现象称为官能团位置异构。一氯并五苯有________（填数字）个异构体；二氯并十苯有________（填数字）个异构体。

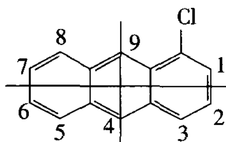
【解析】 （1）$C_{10}H_8$、$C_{14}H_{10}$、$C_{18}H_{12}$、$C_{22}H_{14}$。

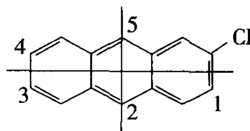
（2）$C_2H_4(C_4H_2)m$（其中 $m=1,2,3,\cdots$），整理后即可得 $C_{2+4m}H_{4+2m}$。

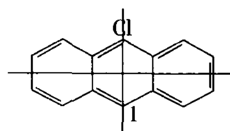
（3）关于这类具有双轴对称性结构的烃的卤代物，寻找同分异构体的总的思路是：先找出对称轴，如二氯蒽，再建立直角坐标系，取Ⅰ象限定一个氯。固定一个Cl后，再以离纵坐标为最近，按含氢碳原子进行编号1、2、…，2号碳找异构共9种。再以3号碳找异构（去掉与2号碳对称或相同的位置的碳）共4种。最后找1号碳异构（去掉前边已定位的所有相同的位置的碳）共1种。











从上面分析过程中，不难发现同分异构体数目为：9+5+1（公差4，成等差数列）=15种。这样可得并 n 苯（$C_{2+4n}H_{4+2n}$）二氯代物的异构体数为

$(2n+4-1)+[(2n+4-1)-4]+\{[(2n+4-1)-4]-4\}+\cdots\cdots+$最小正整数。

所以并十苯（$C_{42}H_{24}$）的二氯代物的异构体数目为 $23+19+15+11+7+3=78$（种）。

【例3-7】 用10种 α-氨基酸，能构成有3种不同氨基酸单元的三肽________种，能

构成只有两种不同氨基酸单元的三肽有________种。

【解析】 由于同分异构体数目太多,用数学中的排列、组合方法进行求解才能较快地获得答案。

α-氨基酸的结构简式可表示为:R—CH(NH_2)—COOH,形成肽键时可只有—COOH参与,也可只有—NH_2参与,或者—NH_2和—COOH同时参与。所以从10种氨基酸中取出3种构成三肽,这三种α-氨基酸单元有一定的排列顺序,可用排列公式求得三肽的种数:

$$P_{10}^3 = 10 \times 9 \times 8 = 720(种)$$

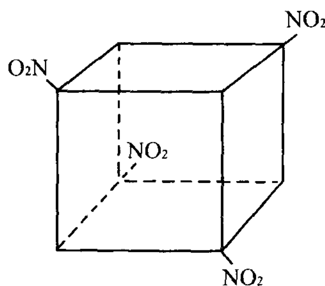
只有两种氨基单元的三肽可表示为如下三种形式:A-A-B,A-B-A,B-A-A,从10种α-氨基酸中取出"A_2B"也是一个排列问题,可用排列公式求得这类三肽的种数:

$$3 \times P_{10}^2 = 3 \times 10 \times 9 = 270(种)$$

【例3-8】 1964年,Eaton合成了一种新奇的烷叫立方烷(A),化学式为C_8H_8。20年后,在Eaton研究小组工作的博士后熊余生合成了这种烷的四硝基衍生物(B),它是一种烈性炸药。最后有人计划将B的硝基用19种不同氨基酸取代得立方烷的四酰胺基衍生物(C),认为极有可能从中筛选出最好的抗癌、抗病毒,甚至抗艾滋病的药物来。回答下列问题:

(1) 四硝基立方烷理论上可以有多少种异构体,但仅有一种最稳定,它就是B,写出B的结构简式。

(2) C的每个酰氨基是一个氨基酸基团,请估算,B的硝基被19种氨基酸取代,理论上总共可以合成多少种不同的四酰胺基立方烷?



【解析】 (1) 运用数学知识把四个硝基看成四个相同的点,分三种情况:一是四点共平面(一是同一侧面,二是对角面);三点共平面(三种);两点共平面只有一种,即是平行平面内的两条异面直线上,所以共有6种同分异构体。B的结构简式如上图。

(2) B中的硝基被19种不同氨基酸取代又分四种情况讨论:

第一,用19种氨基酸中的一种X来取代四个硝基时,有:$C_{19}^1 = 19$(种)。

第二,B中的硝基被氨基酸中的某两种X、Y来取代四个硝基时,可得到三种形式的四酰胺基立方烷。即3X1Y,1X3Y,2X2Y。共有:$3 \times C_{19}^2 = 513$种。

第三,用19种不同氨基酸中的某三种X、Y、Z来取代四个硝基时,可得三种形式的四酰胺基立方烷:2X1Y1Z,1X2Y1Z,1X1Y2Z。共有:$3 \times C_{19}^3 = 2907$种。

第四,用19种不同氨基酸中的某四种X、Y、Z、P来取代四个硝基时,应该有:$C_{19}^4 = 3876$种。

所以,总共有四酰胺基立方烷:$C_{19}^1 + 3 \times C_{19}^2 + 3 \times C_{19}^3 + C_{19}^4 = 7315$种。

若考虑到光学异构,由于第四类异构体中具有光学异构体,则有:7215 + 3876 = 10191种。

【例3-9】 有机物A和B无论以何种比例混合,其组成的混合物中所含的原子核外电子总数均不变。

(1) 若A是分子中含8个氢原子的烃,B是分子中含3个碳原子的烃的衍生物。写出两组符合上述要求的有机物的分子式。

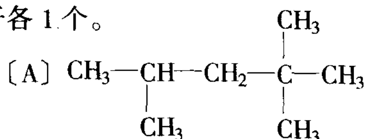
①相对分子质量之差为 2:A ______,B ______。

②相对分子质量相等:A ______,B ______。

(2) 若 A 是分子中含有 4 个碳原子的烃,B 是饱和链烃的一元含氮衍生物,则 A 分子式为______,B 分子式为______。符合 B 分子式的同分异构体有______种。

【解析】 解本题时,要紧紧抓住 A 与 B 的电子数必相等这一主线,熟练运用等效代换思想,由 A 过渡到 B。(1)设 A 为 C_xH_8,B 为 $C_3H_yO_z$。①A 与 B 电子数相等,相对分子质量相差 2,如果我们选定 A 为 C_4H_8,B 则为 C_3H_6O(用 O 替换 CH_2,既是等电子数代换,同时相对分子质量差为 2);如果我们选定 A 为 C_8H_8,则可以用 3 个氧原子代替 4 个碳原子,再用一个氧原子去替换一个亚甲基(CH_2),那么 B 的分子式为 $C_3H_6O_4$。②因为相对分子质量相等,那么我们选定 A 为 C_7H_8,由①中的思路可推知 B 的分子式为 $C_3H_8O_3$。(2)设 A 为 C_4H_x,将 A 分子中的 CH 用 N 去替换(等电代换),由已知 B 为饱和一元氮的衍生物,一般可推知相应的 A 为 C_4H_{10},则得 B 为 C_3H_9N,同分异构体为 4 种。事实上,B 为饱和一元氮的衍生物,按题意,并不要求 A 必须是饱和烷烃。从电子数上看,CH 可代换 N,同样 7 个 H 也可代换 CH,则 A 为 C_4H_2,B 为 C_2H_7N(同分异构体为 2 种)。

【例 3-10】 有机分子的结构式中,四价的碳原子以一个、二个、三个或四个单键分别连接一个、二个、三个或四个其他碳原子时,被分别称为伯、仲、叔或季碳原子(也可以分别称为第一、第二、第三或第四碳原子),例如已知化合物 A 中有 5 个伯碳原子,仲、叔、季碳原子各 1 个。



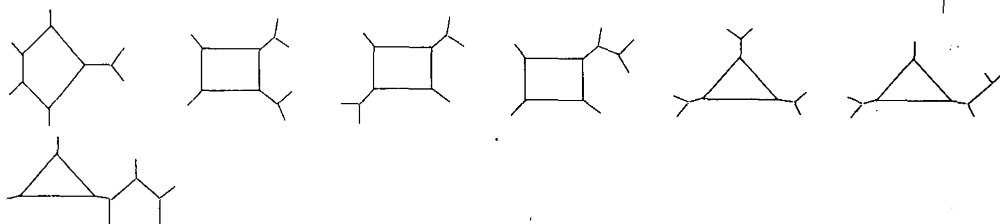
请回答下列问题。

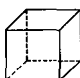
(1) 化合物 A 是汽油燃烧品质抗震性能的参照物,命名为______________。它的沸点比正辛烷的沸点________(填"高"、"低"、"相等"或"不能肯定")。

(2) 用 6 个叔碳原子和 6 个伯碳原子(其余为氢原子)建造饱和烃的构造式可能的形式有_______种(不考虑顺反异构和对映异构),请尽列之。

(3) 只用 8 个叔碳原子(其余的为氢原子)建造一个不含烯、炔键的烃的结构式(提示:分子内是否有环状结构)。

【解析】 (1) A 命名为 2,2,4-三甲基戊烷,沸点比正辛烷低(因 A 的支链较多)。第(2)(3)小题主要是信息的转换以及思维的有序性与严密性。第(2)小题答案: ,



第(3)小题答案：

【例 3 - 11】 甲烷中混有另一种气态烃所组成的混合物 1 L,完全燃烧需氧气 3 L,并测得该气态烃混合物对氢气的相对密度为$\frac{38}{3}$,那么甲烷中可能混入的气态烃是　(　　)

(A) $C_nH_{2n+2}(n>1)$　　(B) $C_nH_{2n}(n>2)$

(C) $C_nH_{2n+2}(n>1)$与 $C_mH_{2m}(m>2)$　　(D) C_nH_{2n+2}与 $C_mH_{2m+2}(m\neq n>0)$

写出论证过程。

【解析】 答案选 A、D。论证过程：

(1) 设混合气体中 CH_4 与 C_nH_{2n+2}的体积比为 $1:x$,则有

$2+\frac{3n+1}{2}x=3(1+x)$　即可得　$x=\frac{2}{3n-5}$

混合气体的平均相对分子质量为：

$$\frac{1\times16+(14n+2)\times\frac{2}{3n-5}}{1+\frac{2}{3n-5}}=\frac{76(n-1)}{3(n-1)}=\frac{76}{3}$$

所以,符合条件。

(2) 甲烷与两种烷烃混合,只要符合 $1:x_1=1:\frac{2}{3n_1-5}$和 $1:x_2=1:\frac{2}{3n_2-5}$,也必定符合题中条件。

(3) 甲烷与烯烃混合时,用同样的方法可求得 $x=\frac{2}{3n-6}$,平均相对分子质量为$\frac{76n-96}{3n-4}$,只有当 $n\to\infty$时,平均相对分子质量为$\frac{76}{3}$。所以这种情况不可能。

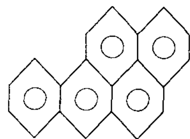
(4) 甲烷与烯烃、烷烃混合时,用同样方法证明是不可能的。

【训练题】

1. 分子式与苯丙氨酸($C_6H_5CH_2—CH(NH_2)—COOH$)相同,且同时符合下列两个条件:①有带两个取代基的苯环,②有一个硝基直接连接在苯环上。其异构体的数目是　(　　)

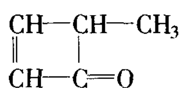
(A) 3　　(B) 5　　(C) 6　　(D) 10

2. 苯并[a]芘是一种稠环芳香烃(它的分子是研究致癌效应的参照标准),其结构式中有 5 个苯环互相并合如图。每个碳原子上都有一个双键(C═C),分子中共有 m 个双键,五个环都处于同一平面上,分子中可能同时处于一个平面上的原子数为 n 个,则 m、n 分别等于(　　)

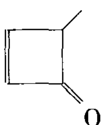


(A) 10、30　　(B) 10、32　　(C) 11、30　　(D) 11、32　　(E) 10、20

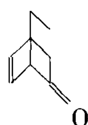
3. 有机物 A 可用 B 式表示,则有机物 C 的许多同分异体中,属于芳香醇的共有　(　　)



A



B



C

(A) 5 种　　(B) 4 种　　(C) 3 种　　(D) 2 种

4．在化合物 C_3H_9N 的分子中，N 原子中以三个单键与其他原子相连接，则化合物 C_3H_9N 具有的同分异构体数目为（　）

(A) 1　　(B) 2　　(C) 3　　(D) 4

5．以一个丁基（$—C_4H_9$）取代菲（　）分子中的一个氢原子，所得的同分异构体数目为（　）

(A) 4　　(B) 5　　(C) 9　　(D) 20

6．萘的一氯代物有 2 种同分异构体，二氯代物有 10 种同分异构体，则萘环上被一个氨基和一个磺酸基取代所生成的同分异构体中除有 1 种为（NH_2、SO_3H）外，还应有同分异构体的数目为（　）

(A) 9　　(B) 11　　(C) 13　　(D) 15

7．已知甲醛（HCHO）分子中 4 个原子是共平面的，下列分子中所有原子不可能同时存在于同一平面上的是（　）

(A) 苯乙烯 $C_6H_5—CH=CH_2$　　(B) 苯甲酸 $C_6H_5—COOH$

(C) 苯乙酮 $C_6H_5—COCH_3$　　(D) 苯甲醛 $C_6H_5—CHO$

8．某烃的结构简式为 $CH_3—CH_2—CH=C(C_2H_5)—C\equiv CH$，分子中含有四面体结构的碳原子数即饱和碳原子数为 a，在同一直线上的碳原子数为 b，一定在同一平面内的碳原子数为 c，则 a、b、c 分别为（　）

(A) 4、3、5　　(B) 4、3、6　　(C) 2、5、4　　(D) 4、6、4

9．甲苯苯环上的一个氢原子，被相对分子质量为 43 的烃基所取代，所得一元取代物有（　）

(A) 6 种　　(B) 5 种　　(C) 4 种　　(D) 3 种

10．苯分子苯环的平面正六边形结构中，能说明碳碳链不是单双键交替排布的事实是（　）

(A) 苯的一元取代物没有同分异构体　　(B) 苯的间位二元取代物只有一种

(C) 苯的邻位二元取代物只有一种　　(D) 苯的对位二元取代物只有一种

11．化学工作者把烷烃、烯烃、环烷烃、炔烃……的通式转化成键数的通式，给研究有机物分子键能大小的规律带来了很大的方便。设键数为 I，则烷烃中碳原子数与键数关系的通式为 C_nI_{3n+1}，烯烃、环烷烃中碳原子数与键数关系的通式为 C_nI_{3n}，则苯的同系物中，碳原子数与键数关系的通式为（　）

(A) C_nI_{3n+1}　　(B) C_nI_{3n-2}　　(C) C_nI_{3n-3}　　(D) C_nI_{3n-4}

12．1,2,3－三苯基环丙烷的 3 个苯基可以分布在环丙烷平面的上下，有两个异构体。据

此判断1,2,3,4,5-五氯环戊烷(假定5个碳原子也处于同一平面上)的异构体数目是　　(　　)

(A) 4　　(B) 5　　(C) 6　　(D) 7

13. 由$—C_6H_5$、$—CH_2—$、$—OH$、$—C_6H_4—$、$—CH_2—$五个原子团一起组成属于酚类物质的种类有　　(　　)

(A) 1种　　(B) 2种　　(C) 3种　　(D) 4种

14. 有一系列有机化合物按下列顺序排列:$CH_3CH═CHCHO$、$CH_3CH═CHCH═CHCHO$、$CH_3(CH═CH)_3CHO$、……在该系列有机物中,分子中含碳的质量分数的最大值接近于　　(　　)

(A) 95.6%　　(B) 92.3%　　(C) 85.7%　　(D) 75.0%

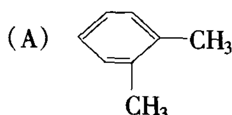
15. 有三种不同取代基—X、—Y、—Z,当它们同时取代苯分子的3个氢原子,且每种取代产物中,只有两个取代基相邻时,取代产物有　　(　　)

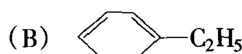
(A) 2种　　(B) 4种　　(C) 6种　　(D) 8种

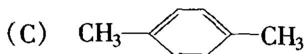
16. 某烃的化学式为$C_{10}H_{14}$,不能使溴水褪色,但可使酸性高锰酸钾溶液褪色,分子结构中只含一个烷基,则此烷基的结构种数为　　(　　)

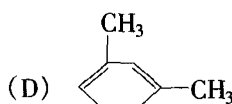
(A) 2种　　(B) 3种　　(C) 4种　　(D) 5种

17. 某烃的化学式为C_8H_{10},它不能使溴水褪色,但能使酸性高锰酸钾溶液褪色,该有机物苯环上的一卤代物只有一种,则该烃是　　(　　)

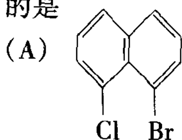
(A) 

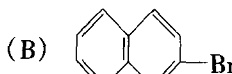
(B) 

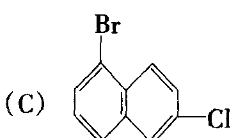
(C) 

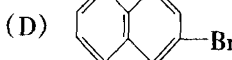
(D) 

18. 现有下列一些萘衍生物的结构简式,与 [Cl、Br取代萘] 和 [Cl、Br取代萘] 互为同分异构体的是　　(　　)

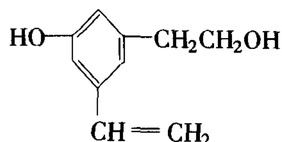
(A) 

(B) 

(C) 

(D) 

19. 在右面的分子结构式中,说法正确的是　　(　　)



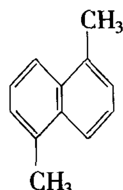
(A) 所有的碳原子有可能处在同一个平面上

(B) 所有的碳原子不可能处在同一个平面上

(C) 所有的氧原子有可能同时处在苯环平面上

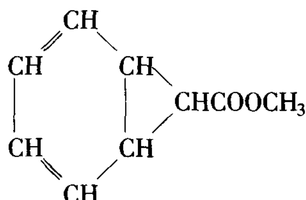
（D）所有的氢原子有可能同时处在苯环平面上

20．已知化学式为 $C_{12}H_{12}$ 的物质 A 的结构简式如图所示。A 苯环上的二溴代物有 9 种同分异构体。由此推断 A 苯环上的四溴代物的异构体种数有　（　）



（A）9 种　（B）10 种
（C）11 种　（D）12 种

21．某有机物的结构如下：

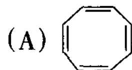


它的同分异构体中属于芳香酸的有　（　）
（A）8 种　（B）10 种　（C）12 种　（D）14 种

22．下列化合物中，有顺反异构体的是　（　）
（A）$C_6H_5CH{=}CH_2$　（B）$C_6H_5NH{-}OH$
（C）$C_6H_5CH{=}N{-}OH$　（D）$C_6H_5{-}NH{-}NH_2$

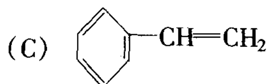
23．铝粉和碘甲烷（CH_3I）反应制备（CH_3）$_3$Al 时，在 100℃下搅拌 6 小时，其产率约 10%，而用超声波则在室温下 2 小时的产率可达 96%。下列叙述正确的是　（　）
（A）超声波使铝粉在 CH_3I 中乳化为胶体
（B）超声波比搅拌使反应速率加快得更为显著
（C）超声波使两物质的接触点急剧升温
（D）超声波促使 CH_3I 分解为 CH_4 和 I_2

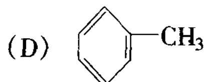
24．下列物质中，分子空间构型为正四面体的是　（　）

①P_4　②　③CCl_4　④$(CH_3)_2C(C_2H_5)_2$

（A）①③　（B）②④　（C）①②③　（D）①③④

25．下列有机分子中，所有的原子都处于同一平面的是　（　）
（A）[环辛四烯结构式]　（B）$CH_2{=}CH{-}S{-}CH{=}CH_2$

（C）

（D）

26．在面对我们生活周围的各种事物状况时，你是否联想过它们的规律性？如何在人世百态中把它组合成属于自己的一个逻辑？请回答下列问题：
（1）假如现在，在你手里有一系列像下面一样的数据，你如何把它们组织排列后说出其相关性？

(a) BBABB
BBABX
BBAXX
BBBAX

(b) BBAABB
BBAABX
BBAAXX
BXAAXB
BXAAXX

(c) BBABB
BBADB
BBBABBBADBABBB
BBBADBABBBABBB

(d) BBBABBADB
BBBADABBB

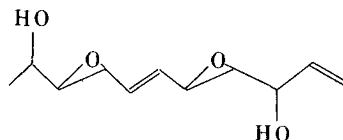
(2) 如果在上题中符号 A、B、D、X 各代表化学中的某种元素，请指出它们各是什么元素？你是否可以找到属于化学的规律性？

(3) A、B 两种元素组成的化合物中有一种化合物(记为 Y，下同)为正四面体结构，可用什么来证明？若 Y 分子中相邻的 B 原子之间的距离为 am，则 A—B 键的键长为多少米(要求写出准确值)？

(4) 在海底 Y 分子能与水分子结合成水合物。若将这种结晶水合物从海底取出拿到地面上，它将有什么变化？为什么？已知 1 m^3 这种晶体能释放出 164 m^3 的 Y 气体，试估算晶体中水与 Y 的分子比(不足的数据由自己假设，只要假设得合理均按正确论)。

27. 已知 1,3-丁二烯($CH_2=CH—CH=CH_2$)可以简写成 形式，又知与 4 个不同的原子或原子团相连接的碳叫做不对称碳原子，通常用星号标出(如 C^*)。在有机化学中，还引入不饱和度(用 Ω 表示)。分子中每减小 2 个氢原子(意味着分子中有 1 个双键或 1 个环)，$\Omega=1$。如丁二烯的 $\Omega=2$；苯分子中有 3 个双键和 1 个环，苯的 $\Omega=4$。

据报道，最近有人第一次人工合成了一种有抗癌活性的化合物 Depudecin，这种物质曾从真菌里分离出来，其结构简式如右图。



(1) 试写出这种化合物的化学式，它的 Ω = ________。

(2) 这个分子的结构里有几个不对称碳原子？请在题目中给出的结构式里用 * 把它们标记出来。

(3) 如果每一个不对称碳原子都可以出现 2 个异构体，这种抗癌分子将会有几种不同的异构体？

(4) 研究下列两个反应：①环丁烷 + HI ⟶ $CH_3CH_2CH_2CH_2I$

②$ClCH_2CH_2CH_2Cl + Zn = ZnCl_2$ + 环丙烷

反应①是环丁烷的开环，属于加成反应；反应②是 1,3,-二氯丙烷的闭环，属于消去反应。请将这两个反应与现行统编高中化学教材中关于加成反应和消去反应的解释加以对比，发现高中阶段知识的不完备性，然后分别提出加成反应和消去反应较为完备的定义。

28. 在 101.3 kPa、473 K 条件下，十一烷以及分子中碳原子数比它小的烷烃均为气态。以下变化中，最初与最终均维持这种条件。A、B、C 三种烷烃(气)分子中碳原子依次增加相同的个数，取等体积的三种气体，分别跟 30 mL O_2(过量)混合引燃，充分反应后发现：A 与 O_2 反应前后气体总体积不变；B 与 O_2 反应后气体总体积增加了 4 mL；C 与 O_2 反应后气体总体积为反应前的 1.25 倍。试求：

(1) A 的分子式及相对分子质量。

(2) 任意一种烷烃的体积及 B、C 的分子式。

29. 在 1.01×10^5 Pa，482 K 条件下，正癸醛以及分子中碳原子数比它少的醛均为气态(在以下变化中最初和最终均维持上述温度和压强)。A、B、C 3 种饱和一元醛分子中碳原子数依次增加相同的个数，取等体积的 3 种醛(气)，分别跟 28 mL O_2(过量)混合，点燃，充分反应后，发现 A 醛和 O_2 反应前后体积不变；B 醛和 O_2 反应前后体积增加 3 mL，C 醛和 O_2 反应后总体积为反应前的 1.2 倍。试求：

(1) A 的结构式。

(2) 原任意一种醛的体积及 B 的结构简式和 C 的分子式。

30. 吗啡和海洛因都是严格查禁的毒品。吗啡分子含碳 71.58%、氢 6.67%、氮 4.91%，其余为氧，已知其相对分子质量不超过 300。试求：吗啡的相对分子质量，吗啡的分子式。又知海洛因是吗啡的二乙酸酯，试求：海洛因的相对分子质量，海洛因的分子式。

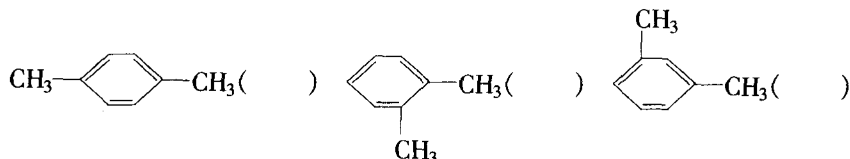
31. 科学家于 1978 年制得一种物质 A。A 可看成是烃 B 的所有氢原子被烃 C 的一价基取代而得。A 遇 Br_2 的 CCl_4 溶液不褪色。A 中氢原子被一个氯原子取代只得一种物质。一定量的 C 完全燃烧，所得的 H_2O 和 CO_2 的物质的量的比值为 1.25。C 的异构体不超过 3 种，而 C 的二溴代物为 3 种。一定量 B 完全燃烧，生成 H_2O 和 CO_2 的物质的量的比值为 2。B 的相对分子质量大于 26，小于 78。试回答下列问题：

(1) B 的化学式为____________。

(2) 写出 C 的 3 种二溴代物的结构简式：________、________、________。

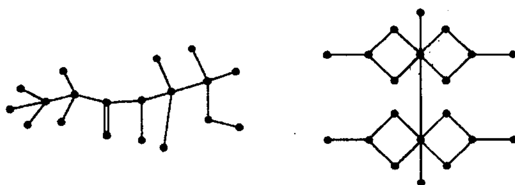
(3) A 的化学式为____________，A 的结构式为____________。

32. (1) 今有 A、B、C 3 种二甲苯，将它们分别进行一硝化反应，得到的产物分子式都是 $C_8H_9NO_2$，但 A 得到两种产物，B 得到三种产物，C 只得到一种产物。由此可以判断 A、B、C 各是下列哪一结构，请将字母填入结构式后面的括号中。



(2) 写出一个化合物的结构式。它的分子式是 $C_8H_9NO_2$，分子中有苯环，苯环上有三个取代基，其中之一为羧基，但并非上述二甲苯的硝化产物(请任写一个)。

33. 某有机物含 C、H、O、N 四种元素，如下左图所示为该有机物球棍模型，则该有机物的化学式为____________，结构简式为____________。



34．某一含结晶水的有机羧酸的铜盐，由化学分析知其最简式为 $C_4H_8O_5Cu$，通过对该晶体的结构分析，测得立体构型如上右图所示（每个黑点表示一个原子，但不包括氢原子），则该有机物的化学式为__________，结构简式为__________。

35．(1) 有机物分子中，如果某个碳原子与 4 个原子或原子团相连，且这 4 个原子或原子团各不相同，则这个碳原子叫手性碳原子。有手性碳原子的有机物存在着立体异构体，它们有不同的光学特性（称为光学活性）。下列有机物中具有手性碳原子，但与 H_2 加成之后不再具有手性碳原子的是________（填序号）。

(A) $CH_2=CHCHClCH_2CH_3$

(B) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH=CH_2$

(C) $CH_2=CH—(HO)C(CH_3)—CH_2CH_3$

(D) $CH_2=CH—(CH_3)C=CH_2$

(2) 最新报道合成的某有机物的结构简式为 $CH_3COCH_2CH_2CH(CH_2OH)CHO$，已知该有机物具有光学活性，若要使其失去活性，可以采用的方法有：（有多少填多少）

①________；②________；③________；④________。

36．有机化合物的结构式中 4 价碳原子以 1 个、2 个、3 个、4 个单键分别连接 1 个、2 个、3 个、4 个其他碳原子时，可依次称为伯、仲、叔、季碳原子，数目分别用 n_1、n_2、n_3、n_4 表示。例如 $CH_3—CH(CH_3)—CH(CH_3)—C(CH_3)_2—CH_2—CH_3$ 分子中 $n_1=6$、$n_2=1$、$n_3=2$、$n_4=1$。试根据不同烷烃的组成和结构，分析出烷烃（除甲烷外）中各原子数的关系。

(1) 若烷烃分子中氢原子数为 n_0，则 n_0 与 n_1、n_2、n_3、n_4 的关系是 $n_0=$________或 $n_0=$________。

(2) 四种碳原子数之间的关系为 $n_1=$________。

(3) 若某分子中 $n_2=n_3=n_4=1$，则该分子的结构简式可能是________、________、________、________。

(4) 用 6 个叔碳原子和 6 个伯碳原子（其余为氢原子）构成饱和的结构式可能有多种形式，请写出 5 种结构式。

(5) 用 8 个叔碳原子（其余为氢原子）建造一个只含碳碳单键的烃的结构简式。

(6) 在烷烃的取代反应中，伯、仲、叔三种氢原子被取代几率（机会）不同，但同类氢原子被取代的几率可视为相同。现将 n mol $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3$ 与适量溴蒸气在一定条件下完全反应，若只生成 4 种一溴代物和溴化氢。

①反应生成的 HBr 的物质的量为________ mol。

②将生成的 4 种一溴代物的混合气体充分燃烧，生成 H_2O、CO_2 和 HBr。此时，需

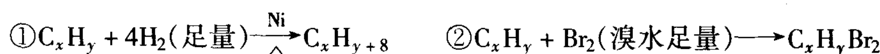
消耗 O_2 ________ mol。

③在上述溴的取代反应中，伯、仲、叔氢原子被溴原子取代的几率设为 a∶b∶c，则生成的 4 种一溴代物中，$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$ 所占的物质的量分数为__________。

37. 叫做联苯，由两个苯环通过单键连接而成。二氯联苯是联苯的氯代物，如 ClCl 。假定二氯联苯分子中苯环间的单键仍可自由旋转，则理论上由异构形成的二氯联苯共有__________种。

38. A、B、C 三种有机物，互为同分异构体：

(1) A 满足下述两性质，且在同类有机物中相对分子质量最小。



①$C_xH_y + 4H_2$(足量)$\xrightarrow[\triangle]{Ni} C_xH_{y+8}$　　②$C_xH_y + Br_2$(溴水足量)$\longrightarrow C_xH_yBr_2$

(2) 经结构分析，在 B 分子中：①每个碳原子都以 3 个键长相等的单键分别跟其他 3 个碳原子相连；②只有一种碳—碳—碳键角。

(3) C 能使溴水褪色，其一氯代物只有一种结构式存在。

则 A、B、C 三种有机物的结构简式：A __________，B __________，C __________。

39. 一种以电石为原料合成的烃，分子式为 C_4H_4，是合成一种橡胶的中间体，它有多种同分异构体，写出符合下列要求的结构简式：

(1) 饱和的__________；(2)链式的__________。

40. 已知某碳氢化合物 A 的分子中：①有 6 个碳原子；②每个碳原子都以 3 个键长相等的单键分别跟其他 3 个碳原子相连，形成 2 个 90°的碳—碳—碳键角和 1 个 60°的碳—碳—碳键角。

根据以上事实判断，A 的分子式是__________，分子中(填"有"或"没有")__________碳碳双键，A 的结构可以表示为(要求写出碳架，不需要写出 C、H 的符号)：____。

41. 根据烷、烯、炔烃燃烧反应的化学方程式，有人总结出以下规律：
对于烷烃有：n(烷烃) = $n(H_2O) - n(CO_2)$；对于烯烃有 $n(H_2O) - n(CO_2) = 0$，对于炔烃有 n(炔烃) = $n(CO_2) - n(H_2O)$。请回答下列问题：

(1) C_2H_6 和 C_2H_4 混合气 1.0L 在氧气中充分燃烧生成 2.0 L CO_2 和 2.4L 水蒸气(相同状况下)，则混合气中 C_2H_6 与 C_2H_4 的体积是__________(填序号)。

(A) 3∶1　　(B) 1∶3　　(C) 2∶3　　(D) 3∶2

(2) 某混合气由烯烃和烷烃或烯烃和炔烃组成。组成中可能是两种气体，也可能是多种气体。将 1.0 体积混合气在氧气中充分燃烧，产生 3.0 体积 CO_2 和 3.7 体积水蒸气(相同状况下测定)。

①判断混合气由__________和__________两类烃组成。

②上述判断的理由是____
____(简要文字)。

③上述两类烃的体积比为__________。

42．同温同压下，相同体积的两种气态有机物完全燃烧后，生成的 CO_2 体积比为 1:2，生成水的质量比为 2:3，则这两种有机物的组合可能是(写结构简式)：

①__________；②__________；③__________。

43．有机物和氧气燃烧时，其中的碳、氢原子数与消耗氧的量有一定关系。

(1) 等质量的不同烃(C_xH_y)燃烧时，消耗氧的量随烃中碳、氢原子数比值(x/y)增大而__________(填"增大"或"减小")。

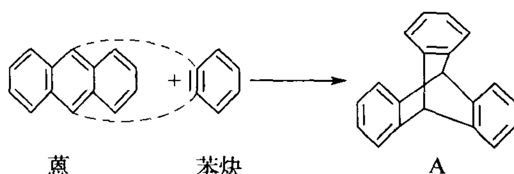
(2) 等质量的醛($C_nH_{2n}O$)、($C_mH_{2m}O_2$)分别充分燃烧，n 与 m 为何关系时，消耗氧的量相同：__________(写出 n 与 m 的数学关系式)。

(3) 等物质的量的同碳原子数的烯烃与饱和一元醇分别充分燃烧时，消耗氧的量相同。等物质的量的同氢原子数的__________烃(填"烷"、"烯"、"炔"或"苯的同系物")与饱和一元__________(填"醇"、"醛"或"羧酸或酯")分别充分燃烧时，消耗氧的量相同。

44．蒽与苯炔反应生成化合物 A：

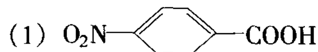
(1) A 中一个氢被甲基取代的异构体有______种；

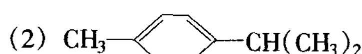
(2) 如果两个甲基分别取代 A 中不同苯环上的两个氢，可得______种异构体。

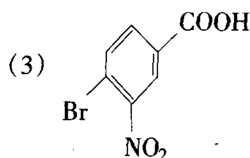


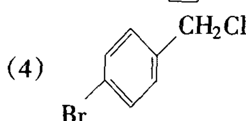
45．某芳香烃 A，分子式为 C_9H_8，与 $Cu(NH_3)_2Cl$ 水溶液反应生成红色沉淀，在温和条件下，A 用 Pd/C 催化剂加氢得 B，分子式为 C_9H_{12}。B 经高锰酸钾氧化生成分子式为 $C_8H_6O_6$ 的酸性物质 C，C 经加热脱水失水得分子式为 $C_8H_4O_3$ 的物质 D。A 与丁二烯反应得分子式为 $C_{13}H_{14}$的物质 E，E 在 Pd/C 催化下脱氢得到 2－甲基联苯。请推测 A～E 的结构式。

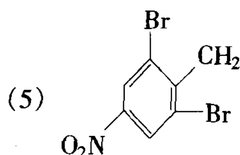
46．以甲苯为原料合成下列各化合物。请你提供合理的合成路线。

(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

(5) 

(6)

47．已知 10 g 脱脂棉花可制得 15.6 g 纤维素硝酸酯，通过计算和推理，写出纤维素硝酸酯的结构简式。

48．由 C、H、O 三种元素组成的两种有机物 A 和 B 等物质的量混合，取 1 mol 混合物完全

燃烧，则需 O_2 3.5 mol，生成 CO_2 为 2.5 mol，已知 A 分子中的 H 原子是 B 分子中的 2 倍，求 A、B 可能的分子式。

49. 146 g 己二酸和 93.0 g 乙二醇，在一定条件下发生缩聚反应，生成 173 g 聚酯（设此聚酯由相同相对分子质量的分子组成，且每个聚酯分子只有一个羧基）。为中和聚酯的末端羧基，取 1.73 g 聚酯溶于适当的溶剂中，用 5×10^{-2} mol/L NaOH 溶液滴定，完全中和时，需 1.2 mL 碱溶液。求：
(1) 173 g 聚酯的末端羧基占原料己二酸所含羧基的百分比。
(2) 聚酯反应生成的水的质量。
(3) 此聚酯的相对分子质量。

50. 充分燃烧 18.6 g 有机物 A，产生 CO_2 26.4 g 和 H_2O 16.2 g，等量的 A 溶于水可得 2.00 mol/L 的 A 溶液 150 mL，取 7 mL（$d=1.10$ g/mL）纯净的 A 跟足量的钠反应，在 16℃，101.3 kPa 下，在水面上收集到 2993 mL H_2，在 16℃ 时水的饱和蒸气压是 1.81 kPa。把纯碱置于 A 中并不反应。求 A 的结构简式。

51. 常见的有机物 A 与足量 NaOH 溶液在常温下反应，得到盐 B、水和剩余 NaOH 的混合溶液。将混合液蒸干，取出固体加强热后，除得到盐 D 与剩余 NaOH 的固体混合物外，还收集到一种无色液体 C。盐 D 与足量盐酸反应能产生一种无色无味的能使澄清石灰水变浑浊的气体。又知：①无色液体 C 的每个分子中含有 42 个电子，C 在氧气中充分燃烧的产物为 CO_2 与 H_2O，且 CO_2 与 H_2O 的质量比为 44:9；②盐 B 的相对分子质量不大于 200，其中钠元素的质量分数为 16%；③有机物 A 在 O_2 中充分燃烧后生成 CO_2 和 H_2O，且 CO_2 与 H_2O 的物质的量之比为 7:3。试通过必要的计算和推理回答下列问题：
(1) C 物质中是否含有氧元素？
(2) 盐 B 的相对分子质量是多少？
(3) 求有机物 A 的结构简式。

52. 某有机化合物 X，据元素分析得：C 68.2%，H 13.6%、O 18.2%。运用核磁共振谱方法研究化合物 X 表明：在其化合物分子里有两种结构类型不同的氢原子，试确定 X 的结构式。

53. 将 43 mL 95% 乙醇（$d=0.79$ g/mL）、19 mL 83% 乙酸（$d=1.15$ g/mL）和 0.5 mL 浓硫酸（$d=1.8$ g/mL）的混合物在连有回流冷凝器的容器中长时间煮沸，生成乙酸乙酯的质量分数为 15.6%。
(1) 在使用 300L 70% 含水乙醇（$d=0.85$ g/mL）、500L 75% 乙酸（$d=1.18$ g/mL）以及按比例量的浓硫酸，并在与上述同样的回流温度下反应时，生成酯的物质的量是多少？
(2) 如何用实验方法测定出酯的产量？
(3) 使用同样的原料，怎样才能提高产物的产量？

54. 某烃 $C_{16}H_{16}$ 在 H_2SO_4 溶液中，用 $Na_2Cr_2O_7$ 氧化时生成惟一的氧化产物——有机酸，中和该酸 33.2 mg，需消耗 0.1 mol/L 的 KOH 溶液 4 mL。据核磁共振谱数据，无论是原来的烃还是其氧化产物，都只含有两种类型的结构上不等价的质子，请确定该烃的

结构。

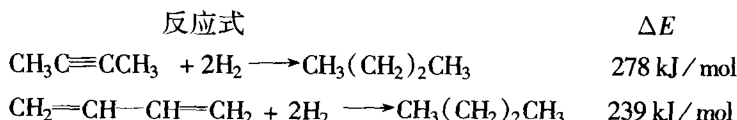
55. 将 1 g 某甲酚异构体 A 溶解在热水中后加入过量的溴水，这时沉淀出 3.93 g 非芳香性物质 B，将沉淀进行洗涤后，放入过量的酸性 KI 溶液中，析出的 I_2 用 1 mol/L $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定，消耗 $Na_2S_2O_3$ 18.5 mL。

(1) 确定 A、B 的结构简式。

(2) 写出 B 与 KI 反应的离子方程式。

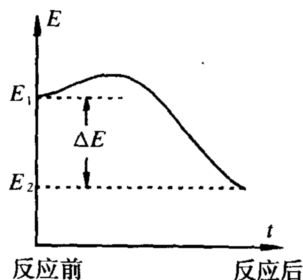
56. 科学家维里钮斯发现化合物Ⅰ(含 C 47.26%，H 2.38%，O 50.36%)可用于增加某些酶的热稳定性。化合物Ⅰ是在化合物Ⅱ热分解时生成的，而将化合物Ⅲ或Ⅳ放在酸性介质中水解可得Ⅱ。已知Ⅲ和氨反应生成Ⅳ，此外氨或水可与Ⅲ以相同的物质的量比相互反应，Ⅲ的相对分子质量比Ⅳ大 3，而Ⅱ的相对分子质量比Ⅲ大 18.75%。化合物Ⅲ只由碳和氧组成(质量比为 1:1)，试确定Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ的结构。

57. 下图是不饱和烃加氢时能量变化示意图，具体数据如下：



反应式	ΔE
$CH_3C{\equiv}CCH_3 + 2H_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_2CH_3$	278 kJ/mol
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_2CH_3$	239 kJ/mol

(化学反应总是向能量降低的方向进行)



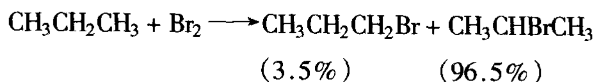
(1) 如果 1 mol $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ 与 2 mol H_2 作用，其主要产物是__________。

(2) 如果 $CH_3CHBrCHBrCH_3$ 与 NaOH 的醇溶液共热后，主要产物是 A，A 的结构简式为__________，另一副产物是 B。

(3) 若反应(2)是吸热反应，试画出 A 与 B 的能量变化差异的示意图。

58. 有机物分子中存在不同级别的 C 和 H，如 $-CH_3$ 中的称为一级碳与一级氢，$-CH_2-$ 中的为二级碳与二级氢，$-\underset{|}{C}H-$ 中的为三级碳与三级氢。试回答：

(1) 烷烃分子中由于不同级别的 H 的活性不同，从而导致各种取代产物所占的比例不同，现测定某条件下产物的含量如下：

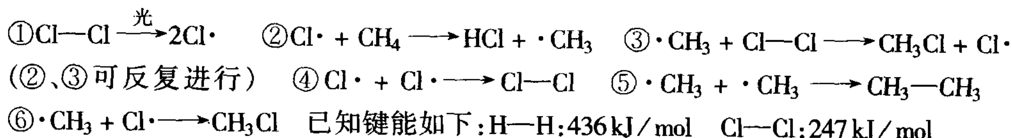


$$CH_3CH_2CH_3 + Br_2 \longrightarrow \underset{(3.5\%)}{CH_3CH_2CH_2Br} + \underset{(96.5\%)}{CH_3CHBrCH_3}$$

在此反应中一级氢与二级氢的活性比为________。

(2) 分子式为 $C_5H_{12}O$ 的化合物有多种同分异构体，其中 A：①与 Na 反应有气体产生；②与 $ZnCl_2$－浓盐酸作用最先出现浑浊，则 A 的结构简式是________。

59. 甲烷与 Cl_2 反应属于自由基反应，机理为：

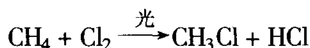


①$Cl{-}Cl \xrightarrow{光} 2Cl\cdot$　②$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + \cdot CH_3$　③$\cdot CH_3 + Cl{-}Cl \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$
(②、③可反复进行)　④$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl{-}Cl$　⑤$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$
⑥$\cdot CH_3 + Cl\cdot \longrightarrow CH_3Cl$　已知键能如下：H—H：436 kJ/mol　Cl—Cl：247 kJ/mol

C—H:413 kJ/mol　C—Cl:335 kJ/mol　H—Cl:431 kJ/mol　试回答下列问题:

(1) 为什么第一步不是 $CH_4 \xrightarrow{光} \cdot CH_3 + H\cdot$,第二步不是 $Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow H\cdot + CH_3Cl$?试用键能解释。

(2) 下列反应的反应热是＿＿＿＿＿ kJ/mol(用键能估算之)。



$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{光} CH_3Cl + HCl$

(3) 反应产物 CH_3Cl 主要是由第＿＿＿＿＿(选③或⑥)步反应获得的,其理由是什么?

(4) 解释 CH_4 氯代反应中观察到的现象。

①用光照射后的 Cl_2 在黑暗处放一段时间,再与 CH_4 混合,不发生反应。

②将 CH_4 先用光照射后,在黑暗中与 Cl_2 混合,不发生反应。

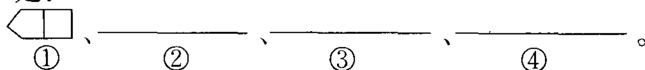
(5) 实验证明乙烷发生氯代反应时,产物中有少量丁烷,请用化学方程式表示反应过程。

60. 环己烷可简写为 ⬡ ,两个环共用 2 个以上碳原子的多环烃叫做桥环烃。双环桥环烃的命名方法是:根据环上碳原子的总数称为二环某烷,以几个碳桥交会处的两个碳原子为桥头,在环字后面的方括号内用阿拉伯数字标明一个碳桥上碳原子的数目,几个数字按由大到小的次序列出,数字之间用逗号分开。

例如: 二环[4,4,0]癸烷

(1) 某桥环烃的结构简式为 ,其名称是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿,分子式为＿＿＿＿＿,它的一氯化物有＿＿＿种(不考虑空间异构)。

(2) 二环庚烷(C_7H_{12})的异构体有多种,其中属于双环桥环烃的异构体有 4 种,它们是:



、＿＿＿＿＿＿、＿＿＿＿＿＿、＿＿＿＿＿＿。

①　②　③　④

61. 密度为 0.487 g/L(标准状况)的 C_2H_4、C_2H_2 和 H_2 的混合气体,在加热条件下通过镍催化剂,密度增大为 0.885 g/L(标准状况)。试通过计算,确定原混合气体中各组分的体积分数。

62. 400 K、101.3 k Pa 时,1.5 L 某烃的气体或蒸气能在 a L O_2 中完全燃烧,体积增大至(a + 3) L (体积在相同条件下测定),问:

(1) 该烃在组成上必须满足的基本条件是＿＿＿＿＿＿＿。

(2) 当 $a = 10$ 升时,该烃可能的分子式为＿＿＿＿＿＿＿。

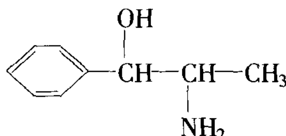
(3) 当该烃的分子式为 C_7H_8 时,a 的取值范围为＿＿＿＿＿＿＿。

63. 现有烷烃 A、烯烃 B、炔烃 C 组成的混合气体对 H_2 的相对密度为 10.75,此混合气体 1 mol 通入足量溴水中时,溴水增重 13.5 g。求:

(1) A 的分子式和体积分数。

(2) 若已知混合气体中烯烃和炔烃的体积比为 1∶1，求 B、C 的分子式。

64. 目前，包括我国在内的许多国家都已经暂停销售和使用含苯丙醇胺的药品制剂。苯丙醇胺的英文名称是 Phenylpropanolamine，缩写为 PPA，化学结构如下图所示：



(1) 用系统命名法命名苯丙醇胺：________________。

(2) 用 * 标出图中苯丙醇胺中的手性碳原子，并确定光学异构体数目。__________

(3) 苯丙醇胺容易和盐酸成盐，生成盐酸苯丙醇胺而被广泛入药。写出盐酸苯丙醇胺的结构简式__________________。

(4) 以常见有机物 A 为原料，与硝基乙烷作用，所得产物经还原可以很方便地得到苯丙醇胺。合成路线如下：$A + CH_3CH_2NO_2 \longrightarrow B \xrightarrow{H_2}$ 苯丙醇胺

写出 A、B 的结构简式____________________________。

65. 化学式为 C_5H_4 的烃，理论上同分异构体的数目可能有 30 多种。如：

①$CH_2=C=C=C=CH_2$　　② $CH\equiv C-CH=C=CH_2$

③　　④ $-C\equiv CH$　　⑤ $-CH\equiv CH_2$……

请不要顾忌这些结构能否稳定存在，完成下面各小题：

(1) 异构体①、②是链状分子，请再写出 2 种链状分子的结构简式：__________。

(2) 若核磁共振表明氢原子的化学环境没有区别，则满足条件的异构体除①、③外还有__________。(只需答出一例)

(3) 有人认为异构体①中四个氢原子是共平面的，也有人认为不共平面，请分别写出这两种观点中碳原子的杂化类型和碳原子间 π 键成键情况。

(4) 异构体②和③中四个碳原子是否共平面，简要说明理由__________________。

(5) 比较异构体④和⑤，何者相对更稳定些，为什么？__________。

(6) 除题干和以上小题涉及到的异构体外，请至少再写出 5 种异构体，要求每种异构体都有对称性(存在一条对称轴)。

66. 醇分子中的氧原子被硫原子取代后，生成的有机物称为硫醇(R—SH)。石油中含有少量的乙硫醇，它燃烧后的产物中含有 SO_2 和 SO_3，既腐蚀设备，又污染环境。试回答：

(1) 比较乙醇和乙硫醇的沸点、熔点和酸性。

(2) 简要说明石油中除去乙硫醇的方法。

(3) 写出乙硫醇燃烧的化学方程式(产物中 SO_2 和 SO_3 并存)。

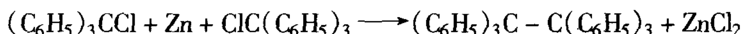
(4) 写出下列有机反应的化学方程式：

①乙硫醇与甲酸发生酯化反应

②丙烯在液态 H_2S 溶液中的反应

③2-丁硫醇发生消去反应

67．1900 年，在美国化学会杂志和德国化学会学报上发表了一篇卓越的文章。它的作者是俄国年轻的化学家 Moses Gomberg。他对完全由苯基取代的烷烃感兴趣。在合成了四苯甲烷后（别人都未成功），着手合成六苯乙烷。他选用三苯氯甲烷和锌为原料，以苯为溶剂，混合在一起反应一段时间后，除去金属氯化物，蒸去苯，留下白色固体结晶物，经过重结晶，测定其熔点为 185℃，他以为是六苯基乙烷。



$$(C_6H_5)_3CCl + Zn + ClC(C_6H_5)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 + ZnCl_2$$

当他进行组成分析时，让他惊讶的是：含 C 88%，含 H 6%。他以为燃烧不充分，又小心重复了几次，结果都一样。他又改用三苯溴甲烷和其他金属进行实验，并且用各种溶剂进行重结晶。反复分析，终于认识到，他制得的不是烃，而是一种含有 6% 的其他元素的衍生物。

接着他改在二氧化碳气流中进行合成反应。他把溶液进行过滤并蒸去溶剂，此时留下的不是熔点为 185℃的化合物，而是一种熔点低得多的化合物。该化合物的组成是：C% = 93.8%，H% = 6.2%。这个新物质溶于苯时生成黄色溶液。当容器有少量空气进入时，黄色就消失，但几分钟后又重现。若再让空气进入，颜色又慢慢重新消失。最后颜色永远消失。把溶剂蒸去后，得到熔点为 185℃的化合物。

（1）写出组成为 C% = 93.8%，H% = 6.2%的那种烃的结构式＿＿＿＿＿＿。

（2）推出熔点为 185℃化合物的化学式、结构式＿＿＿＿＿＿。

（3）Gomberg 合成的烃溶于苯中为什么会出现黄色？提出你的看法，结晶时黄色消失是怎么回事？

（4）该烃溶液在空气中褪色，在碘水中也褪色，写出它与氧气、碘反应的方程式。

68．乙酰乙酸乙酯的合成是通过无水乙酸乙酯，在金属钠的作用下，经酯缩合反应而完成的。试问：（1）如何才能分离得到产物乙酰乙酸乙酯？（2）异构现象在有机化学中普遍存在，如何证明乙酰乙酸乙酯分子结构内，存在着酮式与烯醇式之间的互变异构（该化合物的烯醇式含量约为 7%）？

69．有一类烷烃 C_mH_{2m+2} 不能由任何的 C_mH_{2m} 催化加氢得到。若烷烃中只有伯、仲、季碳原子而无叔碳原子。试回答：

（1）季碳原子数目应满足什么范围（与 m 的关系）？

（2）写出 $C_{13}H_{28}$ 的结构简式。

（3）$C_{16}H_{34}$ 的各类碳原子各有几个，它有多少种满足条件的同分异构体。

（4）计算 $C_{20}H_{40}$ 满足已知条件的全部同分异构体数目。

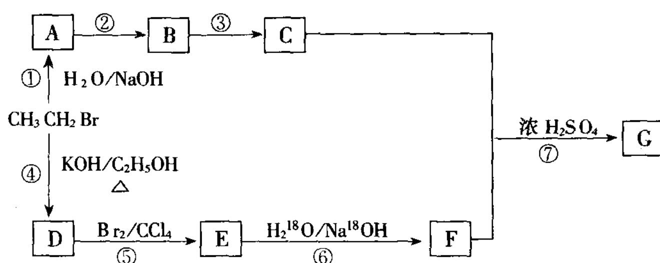
（5）若某类烷烃中任何相邻两个碳原子都不是季碳原子时，试给出该类烷烃的通式。

70．丁二烯聚合时，除生成高分子化合物外，还有一种环状结构的二聚体生成。该二聚体能发生下列诸反应：①加氢生成乙基环己烷；②1 mol 该二聚体可与 2 mol Br_2 加成；③氧化时生成 β-羧基己二酸。

（1）写出二聚体的结构简式：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

（2）写出上述③中氧化反应的化学方程式：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

71．A、B、C、D、E、F、G 各物质的转化网如下图所示，其中 G 为含 6 个碳原子的含氧有机物，B 可发生银镜反应，C 可与 $NaHCO_3$ 水溶液反应放出气体。回答下列问题：



(1) 写出 A、B、C、D 四个化合物的结构简式。

(2) 指出①、④、⑤三个反应的类型。

(3) 写出⑥、⑦两个反应的化学方程式。

72. 某有机物 A($C_9H_{10}O_2$)。光照下可跟氯气发生取代反应生成 B、C 两种分子式都为 $C_9H_9ClO_2$ 的有机物。A 在铁存在下可跟氯气反应生成三种一氯代物。B 或 C 在浓硫酸作用下都反应生成 D 和 E(D 和 E 分子式都为 $C_9H_8O_2$)。D 或 E 在光照条件下都可发生双聚合,各能生成四种产物。最后这八种产物氧化后都可得到苯甲酸。

(1) 写出 A、B、C、D、E 的结构简式。

(2) 写出 D、E 双聚合生成产物的结构简式。

73. 乙醇沸点为 78.3℃,与浓硫酸反应生成中间产物 A,然后加热至 140℃、170℃时分别生成 B 和 C。

(1) 为什么乙醇加热时不大量挥发?

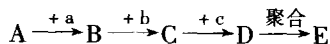
(2) 写出 A、B、C 的结构简式。

(3) 中间产物 A 的名称是__________________。

(4) 浓硫酸在上述反应中表现出哪些性质? __________________。

(5) 写出上述三步反应的方程式,并注明反应类型。

74. 某烃 A 的分子式为 C_7H_8,通过一系列步骤能合成聚酰氨类物质 E,E 的分子式为 $[(C_7H_5NO)_n]$;A 在 NaClO 作用下能生成化合物 F,F 具有顺反异构体;F 在催化剂作用下与 HCl 生成 G,G 具有对映异构体;F 也能发生臭氧化反应,还原条件下水解得到 H,H 的分子式为 C_7H_6O。



$$A \xrightarrow{+a} B \xrightarrow{+b} C \xrightarrow{+c} D \xrightarrow{聚合} E$$

(1) 写出合成 E 过程中所加各物质的分子式:a ______________ b ______________ c ______________。

(2) 写出 A、B、C、D、E、H 各有机物的结构简式。

(3) 画出 F 的顺反异构体,并分别指出顺式和反式。

(4) 写出 A→F 反应的配平方程式。

(5) 写出 G 的结构简式,并标出手性碳原子。

第二节　官能团与有机反应

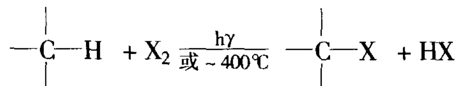
一、烷烃

烷烃分子中包含 C—C、C—H 两种共价键，烷烃的反应与这两类共价键有关。

烷烃的性质十分稳定，在自然界中存在的种类颇多。如沼气中的甲烷，蚂蚁身上存在的十一烷与十三烷，苹果表皮上的二十七烷，以及最近从南海深处探明的"可燃冰"——甲烷的水合物等。但在一定条件下，烷烃也可发生如下反应。

1. 取代反应

主要是卤代反应，如



反应活性：$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$（难反应）

叔氢（3°—H）> 仲氢（2°—H）> 伯氢（1°—H）> CH_3—H

2. 氧化反应

$RCH_3 \xrightarrow[O_2]{催化剂} RCH_2OH \longrightarrow RCHO \longrightarrow RCOOH$，如目前工业上生产乙酸时采用烷烃直接氧化法：$2CH_3CH_2CH_2CH_3 + 5O_2 \xrightarrow[加热、加压]{催化剂} 4CH_3COOH + 2H_2O$。

此外，烷烃尚可发生异构化反应，如 $CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[加热、加压]{AlCl_3} CH_3—\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}—CH_3$ 与裂化反应，$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{500℃} \begin{cases} CH_4 + CH_2{=}CH—CH_3 \\ CH_3CH_3 + CH_2{=}CH_2 \\ H_2 + CH_3CH_2CH{=}CH_2 \end{cases}$ 等。

制取烷烃可采用多种方法，如武兹合成法：$RCl \xrightarrow{Na} R—R$（适用于对称烷烃的制取）；脱羧法：$RCOONa \xrightarrow[\triangle]{NaOH、CaO} RH$（适用于小分子烷烃的制取）。

二、烯烃

烯烃分子中的碳碳双键，由一个 σ 键和一个 π 键构成，π 键易断裂，所以烯烃性质比较活泼，易发生加成、氧化、还原、加聚等反应，下面着重讨论前两类反应。

1. 加成反应

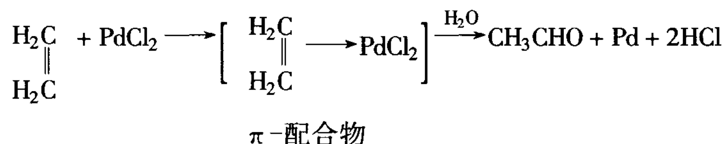
主要分两种情况，一是遵守马氏规则的加成，如 $CH_3CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CHBrCH_3$；二是反马氏规则的加成，如 $CH_3CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{过氧化物} CH_3CH_2CH_2Br$。

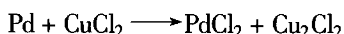
2. 氧化反应

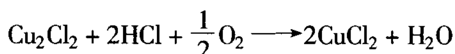
除了与 $KMnO_4$ 溶液反应外，以下两种反应值得注意：

(1) 臭氧化反应。$RCH{=}CHR' \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{Zn/H_2O} RCHO + R'CHO$
主要用于确定烯烃类物质的结构。

(2) 催化氧化。如 $CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[\triangle]{Ag}$ $CH_2{-}CH_2$（环氧乙烷，O桥连），此反应产物用于众多物质的合成。又如 $CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2{-}CuCl_2} CH_3CHO$，此反应用于工业上制乙醛，是一个很重要的均相催化的反应，反应机理为：





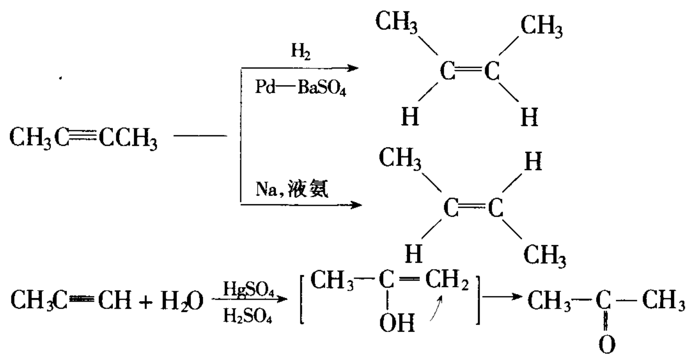


此外，二烯烃等含有多个碳碳双键的烃的性质与烯烃相类似，而共轭二烯烃还具有一些典型的性质，这里不再介绍。

三、炔烃

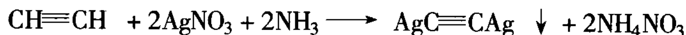
炔烃中含碳碳叁键，碳原子的 sp 杂化轨道半径比 sp^2 杂化轨道短，故碳碳叁键键长比双键键长短，π 键的重叠程度比烯烃中的 π 键要大，故炔烃的活性比烯烃差一点。其反应主要有：

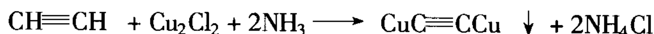
1. 加成反应



2. 取代反应

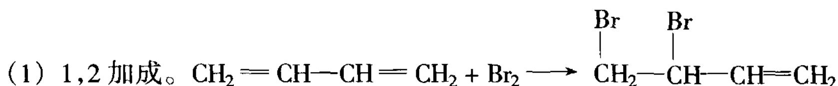
$R{-}C{\equiv}CH$ 中的末端氢有微弱的酸性，以此可鉴别乙烯和乙炔。反应为：

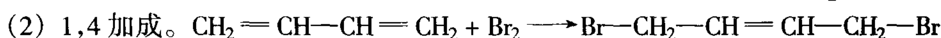




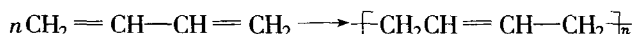
四、共轭二烯烃

1．加成反应

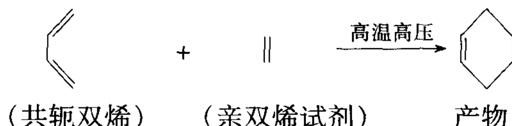




2．加聚反应



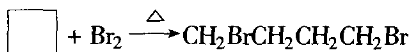
3．双烯合成



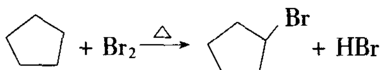
（共轭双烯）　（亲双烯试剂）　产物

五、脂环烃

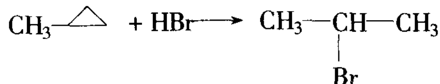
总的说来，脂环烃与相应的开链烃的性质相似，但亦与环的大小有关，如小环（三、四元环）不稳定，易加成后开环，如



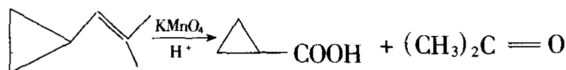
中环（五元、六元环）较稳定，不易开环。



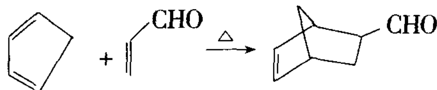
大环也不稳定，表现为成环困难。小环发生加成反应时，遵守马氏规则，如



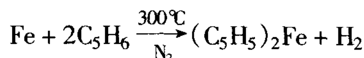
当与氧化剂反应时，小环的稳定性大于双键，这一点可用于两者的鉴别。如



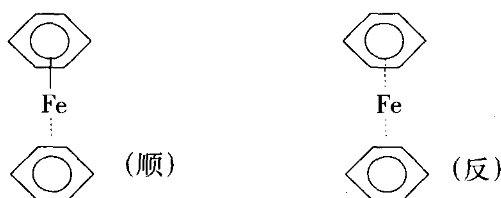
在环烯烃中，环戊二烯值得注意，它既易发生双烯加成：



又可与铁反应生成二茂铁：



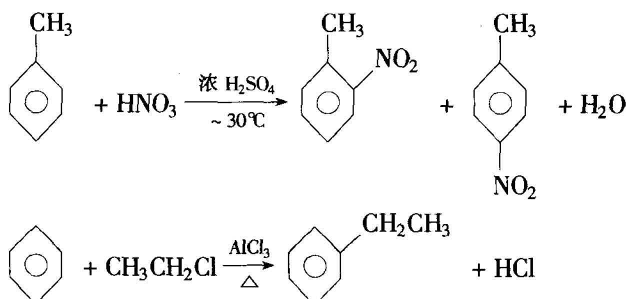
生成的产物符合 18 电子规则，且有顺、反式之分。



六、芳香烃

1．取代反应

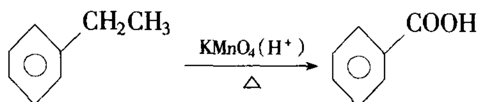
主要是卤化、硝化、烷基化与酰基化。如：



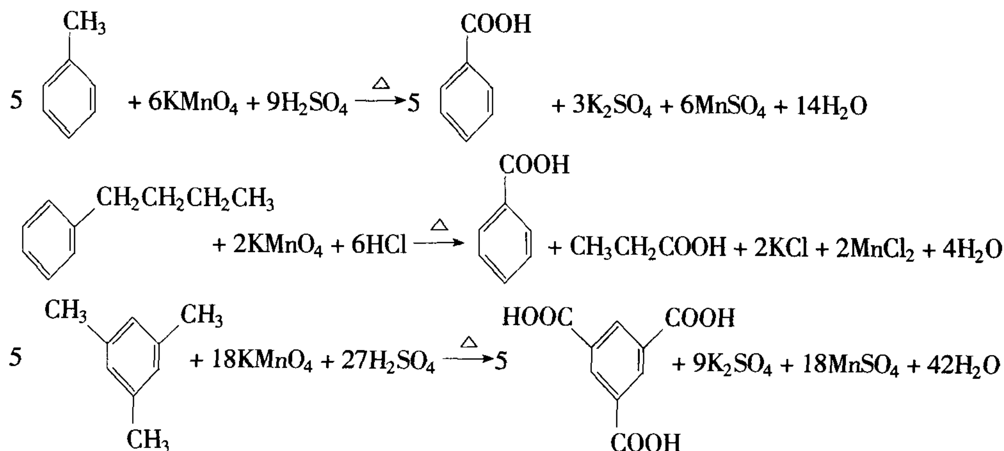
这里特别应指出的是苯环上的取代定位规则，即当某基团已处于苯环上时，其他再连接到苯环上的基团将受该基团的影响，连在邻位、对位或间位上。常见的邻、对位定位基团有：$-NH_2$，$-OH$，$-OR$，$-R$，$-X$ 等；常见的间位定位基团为$-NO_2$，$-CN$，$-SO_3H$，$-CHO$，$-COOH$等。

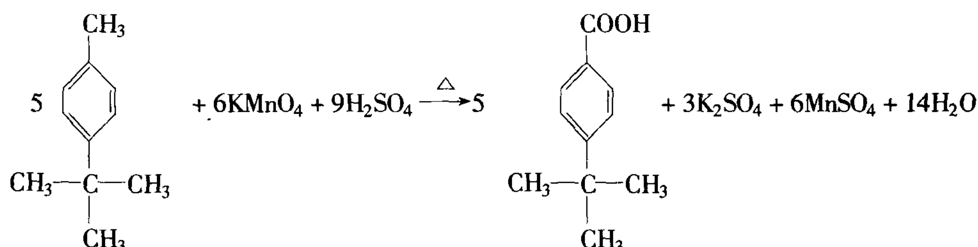
2．氧化反应

特别应注意侧链上基团的氧化反应，当侧链上有 α－H 时，会发生侧链氧化反应，如：



此外，芳香烃还可发生加成反应等。





从以上几个反应式可以看出，苯环上的烃基无论多长，都氧化成为苯甲酸，有几个烃基就生成几元羧酸。就是说，氧化总是发生在“直接与苯环相连的碳原子”上，条件是该碳原子上必须带有氢原子，如果与苯环直接相连的碳原子上不含氢原子，则该烃基不能被一般氧化剂氧化。

七、卤代烃

卤代烃的反应活性与烃基及卤原子的种类有关。若卤原子相同，则卤代丙烯（如$CH_2{=}CHCH_2X$）、$C_6H_5CH_2X$及叔卤代烷（R_3CX）的反应活性大于伯、仲卤代烷，卤代乙烯（$CH_2{=}CHX$）及卤代芳烃（C_6H_5X）的活性则更次之；若烃基相同，反应活性为：$RI > RBr > RCl > RF$。卤代烃的主要反应包括取代反应、消去反应等。

1. 取代反应

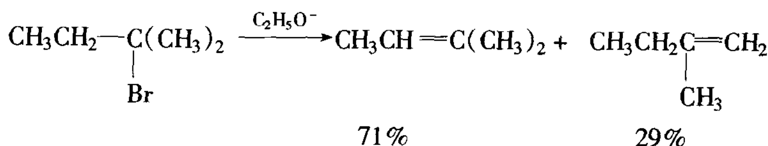
C—X 键是极性键，在化学反应中易断裂，故卤代烃中的卤原子可被—OH、—CN、RO—、—NH_2等基团所取代，分别生成醇、腈、醚、胺等物质。例如：$RX + R'O^{\ominus} \longrightarrow ROR' + X^{\ominus}$，$RX + \overset{\ominus}{S}H \longrightarrow RSH$（硫醇）$+ X^{\ominus}$，$RX + CN^{\ominus} \longrightarrow RCN$（腈）$+ X^{\ominus}$。

2. 消去反应

卤代烃在强碱的醇溶液中加热时，卤原子与相邻碳原子上的氢原子结合成 HX 而脱去，从而可得烯烃或炔烃等。需要注意的是：

（1）与卤原子相连碳的相邻碳原子上必须有氢原子，否则将不能发生消去反应，而发生取代反应。如$(CH_3)_3C{-}CH_2Br$在 NaOH 醇溶液中反应，只得到$(CH_3)_3C{-}CH_2OH$，而无烯烃。

（2）当卤原子位于卤代烃分子链中间时，可能出现两种消去 HX 的方式。如：



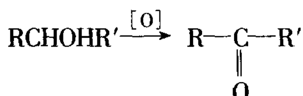
早在 1875 年，Saytzeff 就发现：仲卤代烷与叔卤代烷起消去反应时，主要产物为双键碳原子上烷基最多的烯烃或氢原子最少的烯烃，这一经验规律现称为 Saytzeff 规律，同样也适用于醇类的消去反应。

（3）消去反应常常与取代反应同时进行。消去产物与取代产物的比例受反应物的结构、进攻试剂、溶剂、温度等多种因素的影响。

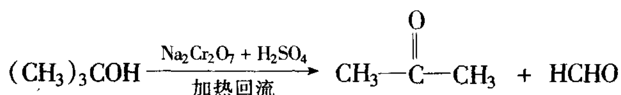
八、醇

1. 氧化反应

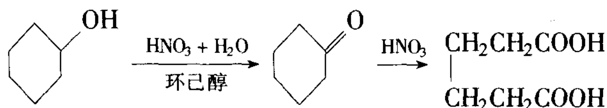
伯醇(RCH_2OH)和仲醇($RCHOHR'$)可被 $KMnO_4$ 或 $K_2Cr_2O_7$ 氧化：



上述两类醇氧化生成醛或酮的过程，其实是一个脱氢的过程，因此叔醇不易发生氧化反应(因与羟基所连的碳原子上没有氢原子)。但在剧烈的条件下，叔醇的碳链骨架断裂，形成碳原子数较少的酮、羧酸等物质。例如



甲醛可进一步氧化生成甲酸，最后变为 CO_2。环醇氧化可生成环酮，再进一步氧化可生成含同数碳原子的二元酸，如

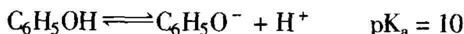


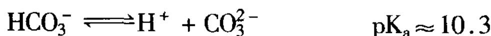
2. 脱水反应

醇的脱水分为两种情况，一种是醇分子内脱水形成烯烃，脱水的容易程度依次是：叔醇 > 仲醇 > 伯醇(这与卤代烃去氢卤的顺序是一致的)。醇在强酸条件下的脱水反应通过正碳离子的生成而进行，由于伯、仲、叔醇所生成的正碳离子，其稳定性依次递增，故反应时脱水难易程度是叔醇最易，仲醇次之，伯醇最难。另一种情况是醇分子间脱水生成醚：$2ROH \xrightarrow{-H_2O} ROR$。制备醚时必须用过量的醇、过量的酸或高温条件均有利于烯烃的生成。但必须注意的是，叔醇脱水只生成烯烃。

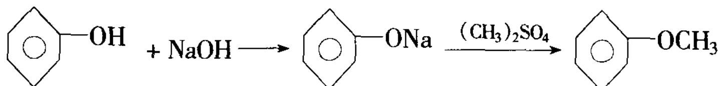
九、酚

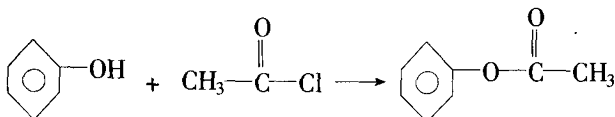
1. 酚的酸性

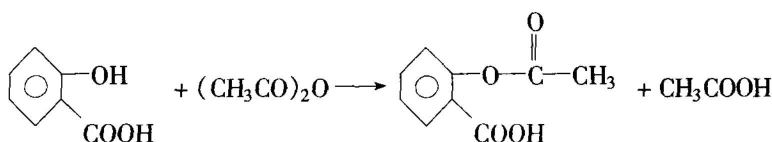




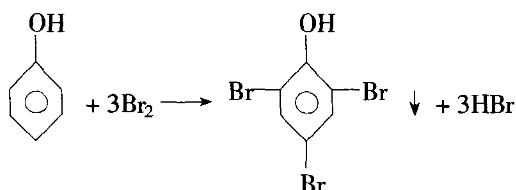
2. 羟基上氢被取代的反应

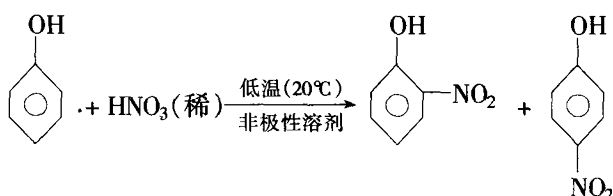






3．苯环上取代反应





4．氧化反应

酚类易被 O_2 等氧化。

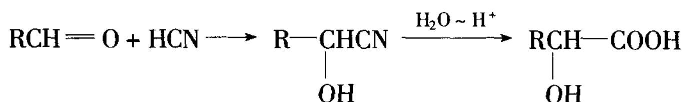
5．显色反应

酚类遇 $FeCl_3$ 能显示特殊的颜色。

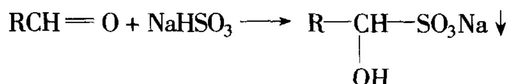
十、醛、酮

1．羰基上加成

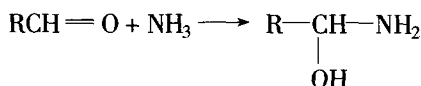
(1) 与 HCN 加成

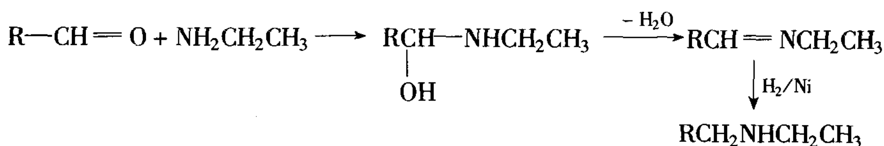


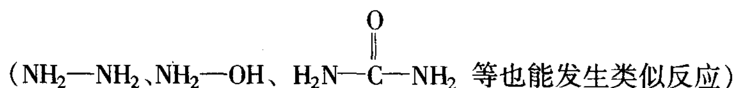
(2) 与 $NaHSO_3$ 加成



(3) 与 NH_3 加成

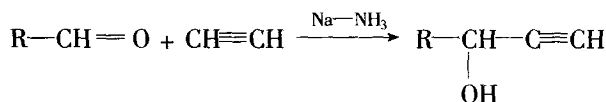




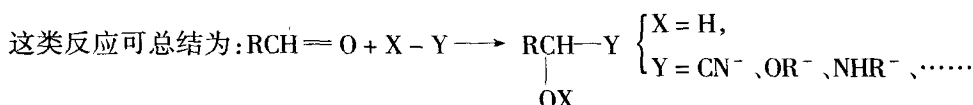


等也能发生类似反应)

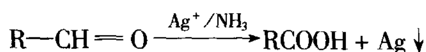
(4) 与炔加成



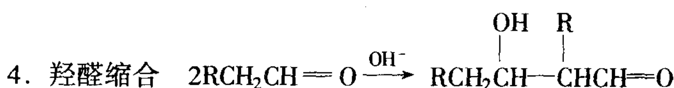
这类反应可总结为:



2. 银镜反应



3. 催化氢化 $RCH=O+H_2 \longrightarrow RCH_2OH$

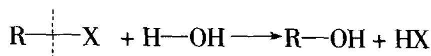


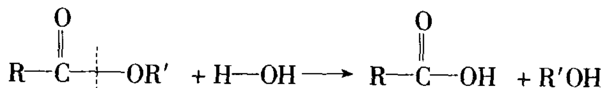
十一、有机反应中电性规则的运用

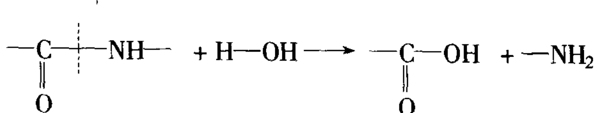
在无机反应中,运用电性规则——正负电荷互相吸引而反应的例子比比皆是。比如 $ICl+H_2O \longrightarrow$,若以一般意义上去书写这个反应的化学方程式,其实是有一定难度的。若运用电性规则,把反应物中的原子或原子团所带的部分正负电荷标出来,然后再根据正负相吸的原则重组,便可马上写出反应产物, $\overset{\delta+}{I}—\overset{\delta-}{Cl}+\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{O}H \longrightarrow HCl+HOI$。在有机反应中,电性规则的运用也很广泛,主要体现在水解反应与加成反应中。

1. 水解反应

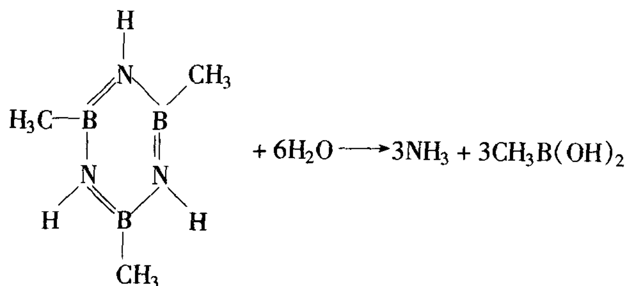
卤代烃、酯、蛋白质等物质水解都可应用电性规则很快地判断反应产物:





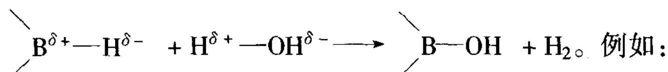


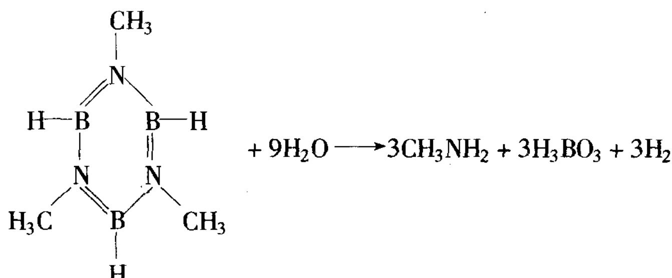
即使是更复杂的物质的水解,也是可行的。例如:



这里所断裂的是 $B^{\delta+}—N^{\delta-}$ 键,然后连上 H 与—OH 即可。如果分子中尚有 $B^{\delta+}—H^{\delta-}$ 键,

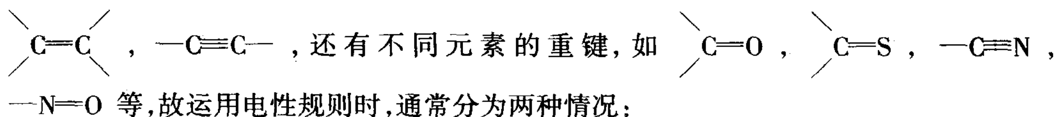
由于该键不牢固，易断裂，则在水解产物中必定还有 H_2，其原因可简单表示为：





2．加成反应

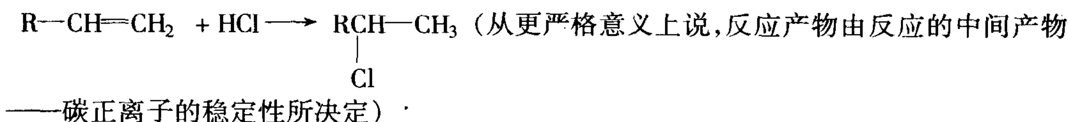
指试剂与含有不饱和键的化合物作用。由于不饱和键有同种元素的重键，如



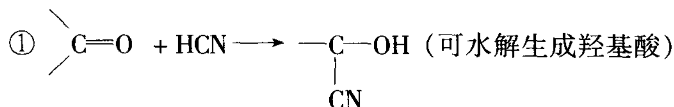
—N═O 等，故运用电性规则时，通常分为两种情况：

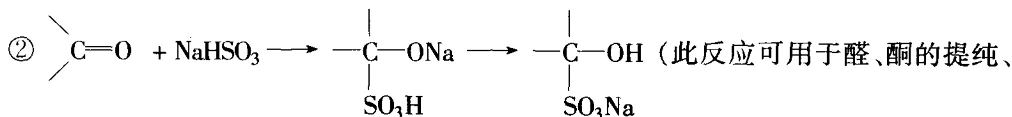
（1）含 C═C 、—C≡C— 的有机物的不对称加成。一般可按马尔科夫尼可夫规则得到反应产物，因为此规则从实质上说，也可用电性规则解释。比如 R—CH═CH₂，因烷烃基是斥电子基团，其结果是导致 C═C 中电子云的偏移，即 $R \longrightarrow \overset{\delta+}{C}H{=}\overset{\delta-}{C}H_2$，当遇到不对称试剂(如 HCl)时，即发生如下加成：

$R—CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow RCH(Cl)—CH_3$（从更严格意义上说，反应产物由反应的中间产物——碳正离子的稳定性所决定）

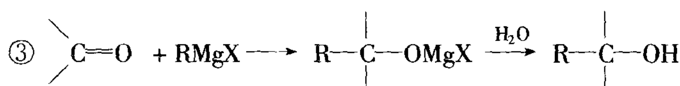


把带正电荷(部分)的基团连在羰基氧上即可。以羰基为例：

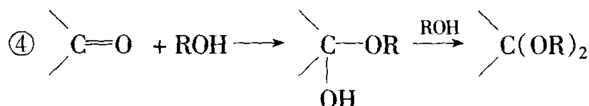




分离）

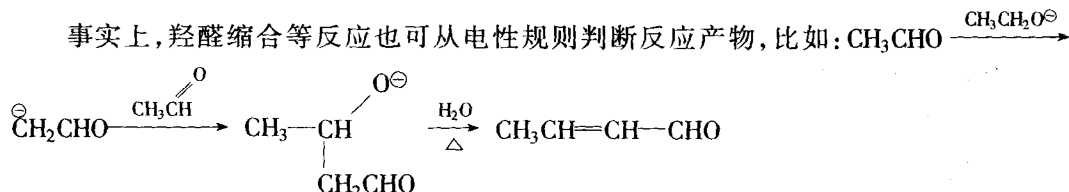


（有机合成中，用于增长碳链）



（用于保护醛基与羰基）

事实上，羟醛缩合等反应也可从电性规则判断反应产物，比如：$CH_3CHO \xrightarrow{CH_3CH_2O^{\ominus}}$



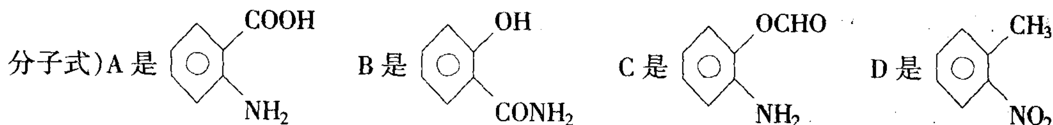
即反应中先产生碳负离子，然后进攻带部分正电荷的羰基碳原子。

【例 3-12】 $(CH_3)_3CH + Br_2 \xrightarrow[146℃]{h\gamma} (CH_3)_3CBr + (CH_3)_2CHCH_2Br$ 已知：溴代反应时三种氢的相对活性为 3°H∶2°H∶1°H = 1600∶82∶1，试预测溴代反应后各产物的比例。

【解析】 $\frac{(CH_3)_3CBr}{(CH_3)_2CHCH_2Br} = \frac{3°H\text{的数目}}{1°H\text{的数目}} \times \frac{1600}{1} = \frac{99.4\%}{0.6\%}$

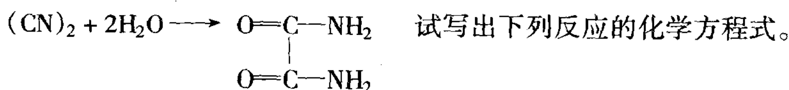
【例 3-13】 已知—NH_2 连在苯环上显碱性，—$CONH_2$ 连在苯环上显中性，分子式为 $C_7H_7NO_2$ 的有机物，其分子结构中有 1 个苯环，两个侧链，试写出 4 个同分异构体 A、B、C、D。要求 A 既有酸性又有碱性，B 只有酸性，C 只有碱性，D 显中性（均任写一种）。

【解析】 其实只要把显示酸碱性的有关基团连在苯环上，此题便可解得（且恰好符合分子式）A 是



（A、B、C、D 的间位、对位异构体均可）。

【例 3-14】 已知$(CN)_2$ 的结构为 N≡C—C≡N，与水反应的化学方程式为

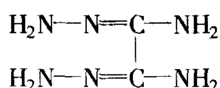


试写出下列反应的化学方程式。

(1) $(CN)_2$ 与 H_2S。

(2) $(CN)_2$ 与 N_2H_4（即 $H_2N—NH_2$）。

【解析】 我们从结构上比较一下 H_2S 与 H_2O，它们的结构很相似，即可马上得出$(CN)_2$ 与 H_2S 的反应产物是 S=C(—NH₂)—C(—NH₂)=S。依据电性规则，$—C^{\delta+}≡N^{\delta-}$ 上的 C、N 原子分别与水分子中带部分正电荷的 H 与带部分负电荷的 O 相结合，相当于一个水分子提供 2 个 H 与 N 结合，而氧原子与 C 形成 >C=O，因此，$(CN)_2$ 与 N_2H_4 反应的产物应是：



【例 3 - 15】 乙酸在磷酸铝的催化作用下生成一种重要的有机试剂 A。核磁共振谱表明 A 分子中的氢原子没有差别，红外光谱表明 A 分子里存在羰基，而且，A 分子里的所有原子在一个平面上，A 很容易与水反应重新变成乙酸。

(1) 写出 A 的结构式。

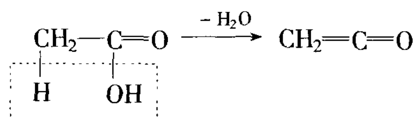
(2) 写出 A 与水反应的化学方程式。

(3) 写出 A 与 NaOH 反应的化学方程式。

(4) 写出 A 与 NH_3 反应的化学方程式。

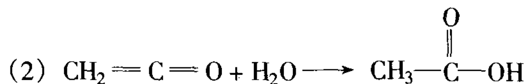
(5) 写出 A 与乙酸反应的化学方程式。

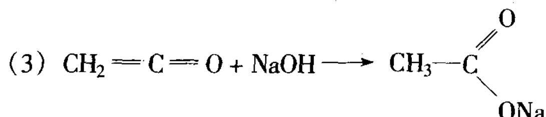
【解析】 不少学生易被"核磁共振谱、红外光谱"等表面信息所迷惑。其实这两条信息无非是说 A 分子中所有氢原子位置等同，所有原子同平面，且有一个羰基。由于 A 中所有原子同平面，故 A 不可能是乙酸酐，而只可能是乙酸分子内的脱水产物：

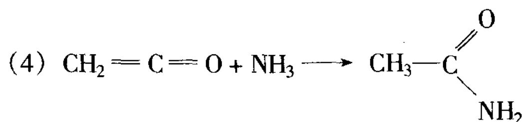


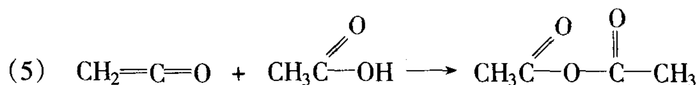
对照题给信息，该物质是正确的。

根据加成反应规律，可写出反应式如下：









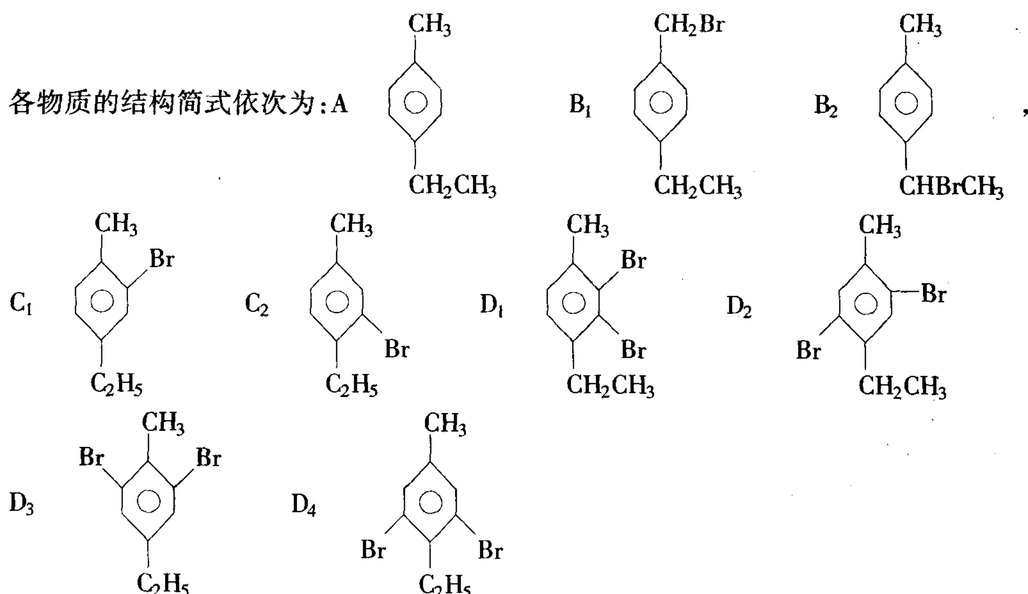
【例 3 - 16】 某芳香烃 A，分子式 C_9H_{12}。在光照下用 Br_2 溴化 A 得到两种一溴衍生物(B_1 和 B_2)，产率约为 1:1。在铁催化下用 Br_2 溴化 A 也得到两种一溴衍生物(C_1 和 C_2)；C_1 和 C_2 在铁催化下继续溴化，则总共得到 4 种二溴衍生物(D_1、D_2、D_3、D_4)。

(1) 写出 A 的结构简式。

(2) 写出 B_1、B_2、C_1、C_2、D_1、D_2、D_3、D_4 的结构简式。

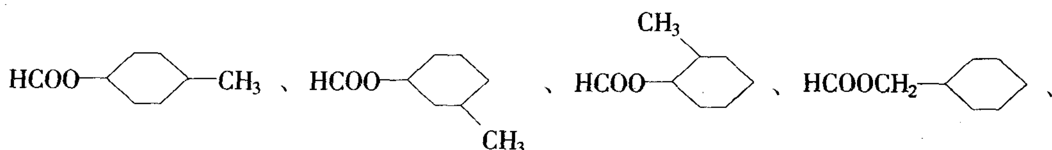
【解析】 此题只要在"光照条件下用 Br_2 溴化 A 得到两种一溴衍生物(B_1 和 B_2)，产率约为 1:1"上做足文章，就可以迎刃而解了。产率约为 1:1，意味着 A 结构中有两个不同的烃基，且烃基上氢的活性比较接近，但不完全一样，联想到苯环上氢原子的活动性，再根

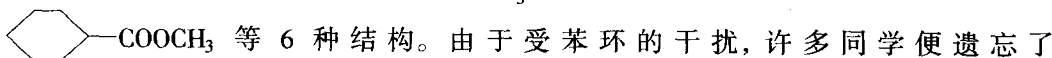
据 A 的化学式及其他溴化反应的产物，这两个烃基分别是甲基与乙基，且在对位。这样，各物质的结构简式依次为：



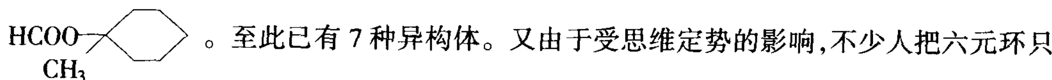
【例 3-17】 某有机物的分子式为 $C_8H_{14}O_2$，其分子结构中含有六元环，且能发生水解反应，试推断其可能的结构。

【解析】 依其性质，可推得 $C_8H_{14}O_2$ 是一种酯，从其不饱和度是 2，可得 $C_8H_{14}O_2$ 中除了有一个六元环与 >C=O 外，无其他官能团。于是可马上写出

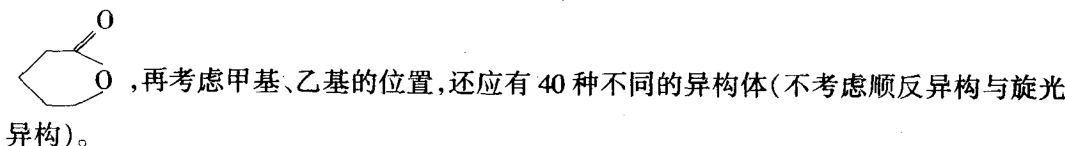




等 6 种结构。由于受苯环的干扰，许多同学便遗忘了

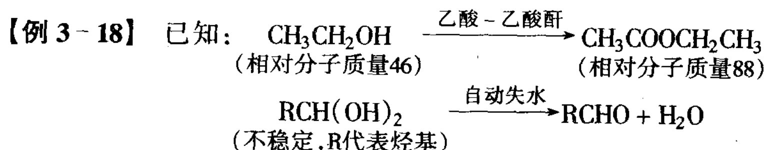


。至此已有 7 种异构体。又由于受思维定势的影响，不少人把六元环只当成由 6 个碳原子构成的环，而忽视了杂环。其实，若该酯是内酯的话，应含如下结构：



，再考虑甲基、乙基的位置，还应有 40 种不同的异构体（不考虑顺反异构与旋光异构）。

【例 3-18】 已知：



$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{乙酸-乙酸酐}} CH_3COOCH_2CH_3$$
（相对分子质量46）　（相对分子质量88）

$$RCH(OH)_2 \xrightarrow{\text{自动失水}} RCHO + H_2O$$
（不稳定，R代表烃基）

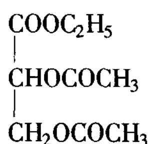
现有只含 C、H、O 的化合物 A ~ F，A 与 B 可发生银镜反应，而 C、D、E、F 则不能。A 可

与钠反应放出氢气，在乙酸－乙酸酐的作用下 A 可转化为 B，将 A 选择氧化可得相对分子质量为 106 的 D，D 可被碱中和。D 与乙醇－浓硫酸作用生成 E，E 无酸性。若将 E 与乙酸－乙酸酐作用，则生成无酸性的 F。将 B 选择氧化可得相对分子质量为 190 的 C，C 也可被碱中和。若将 C 与乙醇－浓硫酸作用也可生成 F。试回答下列问题：

(1) 在化合物 A～F 中，有酯的结构的化合物是(填字母代号)＿＿＿＿＿＿＿＿。

(2) 写出 A 与 F 的结构简式。

【解析】 与上题一样，有机推断题的着眼点不仅仅是从性质推断结构，而且要将量的概念与结构紧密联系起来。本题中 CH_3CH_2OH 酯化生成乙酸乙酯时，其相对分子质量由 46 增至 88，差值为 42；而 A 经选择氧化所得的 D，与 B 经选择氧化所得的 C，其相对分子质量差 $\Delta M = M_C - M_B = 190 - 106 = 84$，可马上联想到 A 中应有两个羟基，且不连在同一个碳原子上。其实这里有一个整体思维的问题。从 $A \xrightarrow{\text{乙酸—乙酸酐}} B \xrightarrow{\text{选择氧化}} C$，$A \xrightarrow{\text{选择氧化}} D$，$D \dashrightarrow C$ 可看出，从 D 到 C 的净效果应是一个酯化的过程。A 中还有一个醛基(能发生银镜反应)，故其中至少有 3 个碳原子；由于 D 的相对分子质量为 106，即可迅速确定 A 的结构简式为 $CH_2OH—CHOH—CHO$；再从其他条件，可得 F 为



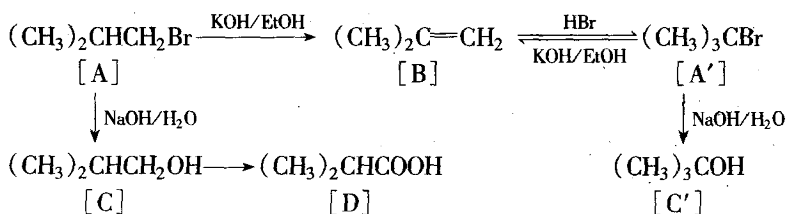
含酯结构的化合物应是 B、C、E、F。

【例 3－19】 两种有机物 A 与 A′互为同分异构体，其元素分析都含溴 58.4%(其他元素数据不全，下同)。A 和 A′在浓 KOH(或 NaOH)的乙醇溶液中强热都得到气态化合物 B，B 含碳 85.7%。B 与浓 HBr 作用得到化合物 A′，将 A、A′分别跟 NaOH 水溶液微微加热，则 A 得到 C，A′得到 C′。C 可以被 $KMnO_4$ 酸性溶液氧化得到酸性化合物 D，D 中含碳氢共 63.6%，而在同样条件下 C′不被氧化。

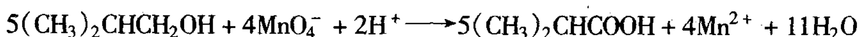
(1)试写出 A、A′、B、C、C′、D 的结构简式，并据此画一框图，表示它们之间的联系，不必写反应条件。

(2)试写出 C→D 的氧化反应的离子方程式。

【解析】 由题意知，A 与 A′均为含溴卤代烃，在 KOH 乙醇溶液中发生消去反应后，必得到烯烃或炔烃。由 B 的含碳量为 85.7% 可知，B 的最简式为 CH_2，即 B 应为烯烃，则在 A 或 A′分子中必只含一个溴原子，其相对分子质量为 80/58.4% = 137。因而，B 的相对分子质量为 137 － 80 － 1 = 56，分子式为 C_4H_8。A 与 A′在稀 NaOH 溶液中发生取代反应，产物应为醇，且醇 C′不能被酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化，则 C′应为 $(CH_3)_3COH$，以此可得 A 与 A′发生消去反应的产物为 $(CH_3)_2C{=}CH_2$，则 A 为 $(CH_3)_2CHCH_2Br$，A′为 $(CH_3)_3CBr$(从 D 中含 C、H 为 63.6% 亦可验证)，C 为 $(CH_3)_2CHCH_2OH$，D 为 $(CH_3)_2CHCOOH$。相互关系的框图为：



C ⟶ D 的离子方程式为：



$5(CH_3)_2CHCH_2OH + 4MnO_4^- + 2H^+ \longrightarrow 5(CH_3)_2CHCOOH + 4Mn^{2+} + 11H_2O$

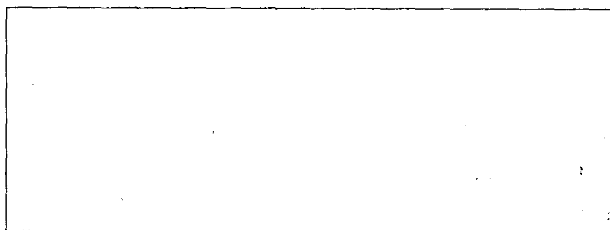
【例 3-20】 曾有人用金属钠处理化合物 A(分子式 $C_5H_6Br_2$,含五元环),欲得产物 B,而事实上却得到芳香化合物 C(分子式 $C_{15}H_{18}$)。

(1) 请画出 A、B、C 的结构简式。

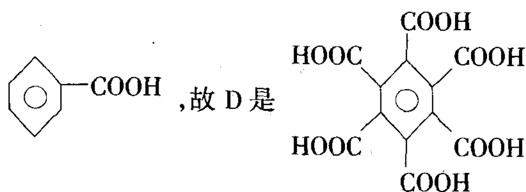
(2) 为什么该反应得不到 B,却得到 C?

(3) 预期用过量酸性高锰酸钾溶液处理 C,得到的产物是 D,请将 D 的结构式写在右边的大框中。

【解析】 先从不饱和度入手。A 为 $C_5H_6Br_2$,$\Omega=2$,已有一个五元环,则必有一个 C═C ;C 为 $C_{15}H_{18}$,$\Omega=7$,C 是芳香化合物,必含一个苯环,剩下的三个不饱和度,我们完全有理由认为尚有三个环。从 $3C_5H_6Br_2 \xrightarrow{Na} C_{15}H_{18}$ 看,就是武兹反应应用的实例。这样,两个溴原子必连在 C═C 上。故 A 为



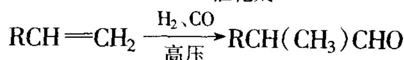
,C 为 。那么 B 是什么呢?B 定是通过武兹反应生成的一种不稳定化合物 或分子内脱溴的 。前者因四元环张力大而不稳定,后者因叁键碳原子为 *sp* 杂化——直线形,同样导致环的张力大而不稳定。若将 C 用酸性 $KMnO_4$ 氧化,我们可以马上联想到: —R $\xrightarrow{[O]}$



,故 D 是

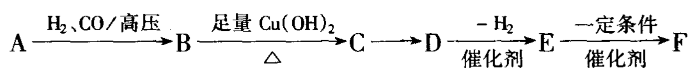
【例 3-21】 已知:

$(CH_3)_2CHCOOR \xrightarrow[催化剂]{-H_2} CH_2{=}C(CH_3)COOR$



$RCH{=}CH_2 \xrightarrow[高压]{H_2、CO} RCH(CH_3)CHO$

今有 A、B、C、D、E、F 6 种有机物，它们所含的元素不超过 C、H、O 3 种。这 6 种有机物之间的转化关系如下：



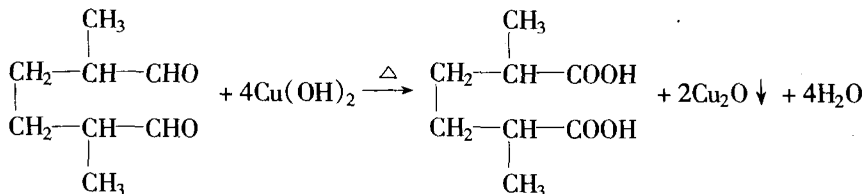
其中 A 和 D 的摩尔质量分别是 82 g/mol 和 202 g/mol。A 是无支链的烃；B 可发生银镜反应；C 可被碱中和；D 无酸性；而 F 是高分子化合物，其化学式为 $(C_{10}H_{14}O_4)_n$。试回答下列问题：

(1) 结构简式：A ______；E ______。

(2) 反应类型：C ⟶ D 是______；E ⟶ F 是______。

(3) B 与足量新制的 $Cu(OH)_2$ 悬浊液在加热时反应的化学方程式____________。

【解析】 先将 A、B、C、D、E、F 等物质归类。因为 A 是无支链的烃，将 A 作为突破口。由 A 的相对分子质量为 82，可立即得出 A 是 $CH_2{=}CH{-}CH_2CH_2{-}CH{=}CH_2$，B、C 也可依次而得，B 为 $CH_2{-}CH(CH_3){-}CHO$ / $CH_2{-}CH(CH_3){-}CHO$（两个 CH_2 相连），C 为 $CH_2{-}CH(CH_3){-}COOH$ / $CH_2{-}CH(CH_3){-}COOH$（两个 CH_2 相连）。再由 D 的相对分子质量为 202，D 经脱氢、加聚反应后得 F$[(C_{10}H_{14}O_4)_n]$ 这两个条件，可推出 E 为 $CH_3{-}C(COOCH_3){=}CH{-}CH{=}C(COOCH_3){-}CH_3$。C → D 是酯化反应，E → F 是加聚反应。而 B 与新制 $Cu(OH)_2$ 悬浊液的反应为：



【训练题】

1．欲除去环己烷中少量的环己烯，一般采用的方法是（　　）

(A) 用 HBr 处理，然后分馏　　(B) 用臭氧氧化，水解，然后分馏

(C) 用浓 H_2SO_4 洗涤　　(D) 用浓 NaOH 溶液洗涤

2．某温度下，W g 下列物质与足量的 O_2 充分燃烧，其燃烧产物立即与过量 Na_2O_2 反应，固体质量增加 W g，符合此要求的是（　　）

①H_2　②CO　③CO 与 H_2 混合气　④HCHO　⑤CH_3COOH

(A) 只有①②③　　(B) 只有④⑤

(C) 只有 ①②③④　　(D) 全部

3．分子中含有若干个 C═C 的烯烃，其相对分子质量为 M，a g 该烃与标准状况下的 VL 氢气恰好反应完全，若 1 mol 该烃的双键数目是 x，以 N_A 表示阿伏加德罗常数，则其双

键的数目是　　(　　)

(A) $MVN_A/22.4a$　　(B) MVN_A/a　　(C) $22.4a/MV$　　(D) $2VN_A/aM$

4. 含气体杂质的乙炔 4.16 g 与 H_2 加成生成饱和链烃，共用去 4.48L(标准状况)H_2，气体杂质不可能是　　(　　)

(A) 乙烯　　(B) 丙炔　　(C) 丁二烯　　(D) 甲烷

5. 四氯化碳灭火剂已停止使用，因为它在高温下会产生一种有毒气体。这种气体是　　(　　)

(A) $CHCl_3$　　(B) CH_2Cl_2　　(C) $CH_2{=}CHCl$　　(D) $COCl_2$

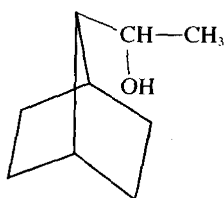
6. 用来制备符合国家卫生标准的市售塑料食品袋的聚合物是　　(　　)

(A) 聚氯乙烯　　(B) 聚苯乙烯　　(C) 聚丙烯腈　　(D) 聚丙烯

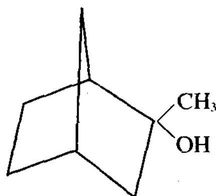
7. 化合物 $R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$ 与 NaOH 溶液、碘水三者混合后发生如下反应：① $I_2 + 2NaOH = NaI + NaIO + H_2O$　② $RCOCH_3 + 3NaIO \longrightarrow R\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CI_3 + NaOH$　③ $RCOCI_3 + NaOH \longrightarrow RCOONa + CHI_3\downarrow$　此反应称为碘仿反应。试根据结构推测下列物质中不能发生碘仿反应的有　　(　　)

(A) CH_3CH_2CHO　　(B) CH_3CHO　　(C) CH_3CH_2OH　　(D) $C_6H_5COCH_3$

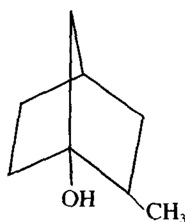
8. 下列有机物中，能发生碘仿反应的是　　(　　)



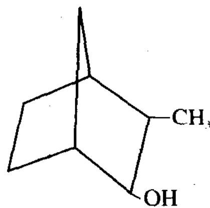
(A)



(B)



(C)



(D)

9. 下列物质中，是 $CH_3CH{=}CH{-}CH_2Br$ 在碱性条件(OH^-)下生成的产物的是　　(　　)

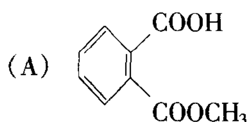
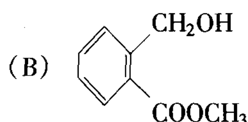
(A) $CH_3CH{=}CH{-}CH_2OH$

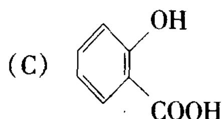
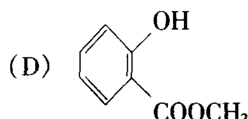
(B) $CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH{=}CH_2$

(C) $CH_3{-}CH{=}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{-}CH_3$

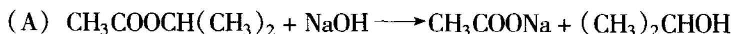
(D) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2OH$ 和 $CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH{=}CH_2$

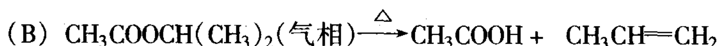
10. 一定量某有机物溶于适量 NaOH 溶液后，滴入酚酞试液呈红色，煮沸 5 min 后，溶液颜色变浅，再加入盐酸显酸性，并沉淀出白色晶体。取少量晶体放入 $FeCl_3$ 溶液中，溶液呈紫色，则该有机物可能是　　(　　)

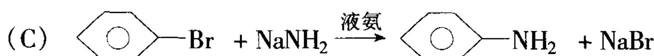
(A) 　　(B) 

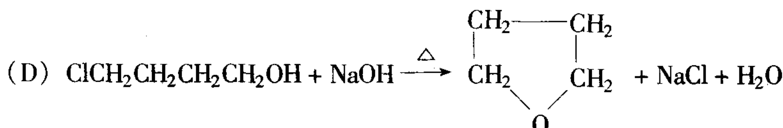
(C) 　　(D) 

11．下列反应中，属于消去反应类型的是　（　　）

(A) 

(B) 

(C) 

(D) 

12．下列叙述中错误的是　（　　）

(A) 不是所有的一元醇、卤代烃都能发生消去反应

(B) 含有官能团的有机物必定是烃的衍生物

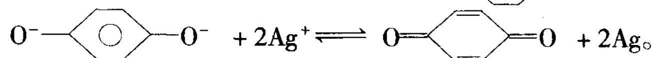
(C) 相对分子质量相同、结构不同的有机物不一定是同分异构体

(D) 分子中官能团种类与数目均相同的有机物一定互为同系物

13．对苯二酚是一种常用的显影剂。据研究，它在水中电离出的阴离子对已曝光的 AgBr 有显影作用，有关变化可表示成：HO—⟨◯⟩—OH ⇌ O^-—⟨◯⟩—O^- + $2H^+$，

O^-—⟨◯⟩—O^- + $2Ag^+$ ⇌ O═⟨ ⟩═O + 2Ag。

据此，在 D－72 正性显影液中，能使显影速度显著加快的物质是　（　　）

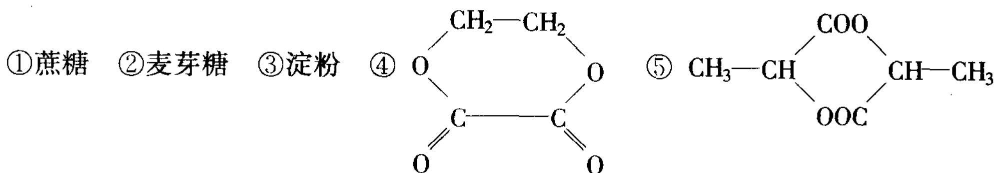
(A) 溴化钾　(B) 碳酸钠　(C) 水　(D) 米吐尔()

14．下列物质中，既能与 NaOH 反应，又能与 HNO_3 反应，还能水解的物质是　（　　）

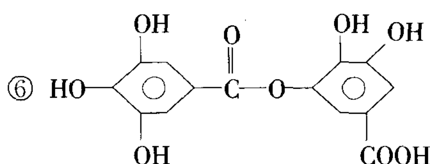
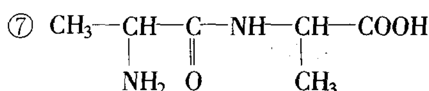
①Al_2O_3　②H_2S　③NaHS　④氨基酸　⑤ HO—⟨◯⟩—COONa　⑥CH_3CH_2OH　⑦纤维素　⑧蛋白质

(A) ③④⑤⑥⑦⑧　(B) ③⑤⑧　(C) ③⑤⑥⑦⑧　(D) 全部

10．1 mol 某有机物在稀酸作用下，水解生成 2 mol 相同的物质，下列物质符合题意的是　（　　）

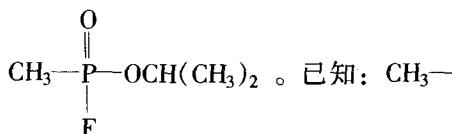
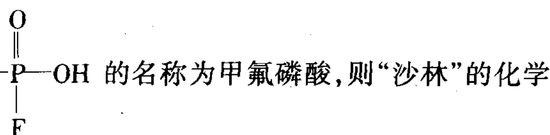


①蔗糖　②麦芽糖　③淀粉　④　⑤

⑥ 　⑦ 

(A) ①②⑤　　(B) ④⑤⑦　　(C) ②⑤⑥⑦　　(D) ①④⑤⑥

16. 1995年3月20日,日本东京地铁发生了震惊世界的"沙林"毒气袭击事件,造成12人死亡,5 000多人受伤。恐怖分子所用的"沙林"是剧毒的神经毒气,其结构简式为:

。已知: 的名称为甲氟磷酸,则"沙林"的化学名称为　　(　　)

(A) 甲氟磷酸异丙醚　　(B) 甲氟磷酸异丙酯

(C) 甲基异丙基氟磷酸　　(D) 甲氟异丙氧基磷酸

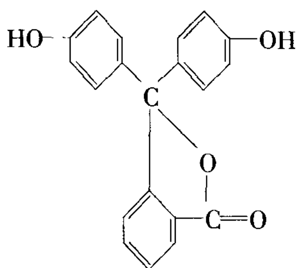
17. 实验室制取乙酸乙酯1 mL后,沿器壁加入紫色石蕊试液0.5 mL,这时石蕊试剂将存在于饱和的Na_2CO_3溶液层与乙酸乙酯层之间(整个过程不振荡试管)。则下列现象正确的是　　(　　)

(A) 石蕊层仍为紫色,有机层无色

(B) 石蕊层有两层,上层紫色,下层蓝色

(C) 石蕊层为三层环,自上而下是蓝、紫、红

(D) 石蕊层为三层环,自上而下是红、紫、蓝

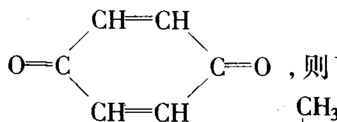
18. 酚酞的结构是  ,下列说法正确的是　　(　　)

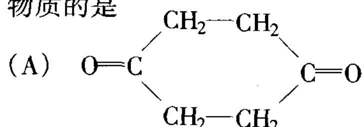
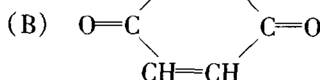
(A) 分子式是$C_{22}H_{12}O_4$

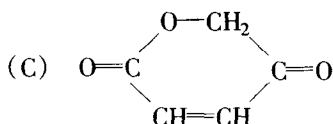
(B) 能与羧酸发生酯化反应

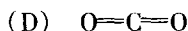
(C) 能与NaOH稀溶液反应,溶液显红色

(D) 能与溴水反应,产生白色沉淀

19. 苯醌是一种橙色物质,其结构为  ,则下列可能是有色物质的是　　(　　)

(A) 　　(B) 

(C) 

(D) 

20. $C_{10}H_6BrCl$ 的含苯环的有机物结构可能有　　(　　)

(A) 12 种　　(B) 7 种　　(C) 14 种　　(D) 10 种

21. 白藜芦醇 $HO-C_6H_4-CH=CH-C_6H_3(OH)_2$ 广泛存在于食物(例如桑椹、花生,尤其是葡萄)中,它可能具有抗癌性。能够跟 1 mol 该化合物起反应的 Br_2 或 H_2 的最大用量分别是　　(　　)

(A) 1 mol,1 mol　　(B) 3.5 mol,7 mol　　(C) 3.5 mol,6 mol　　(D) 6 mol,7 mol

22. 要鉴别己烯中是否混有少量甲苯,正确的实验方法是　　(　　)

(A) 先加足量的酸性高锰酸钾溶液,然后再加入溴水

(B) 先加入足量的溴水,然后再加入酸性高锰酸钾溶液

(C) 点燃这种液体,然后观察火焰的明亮程度

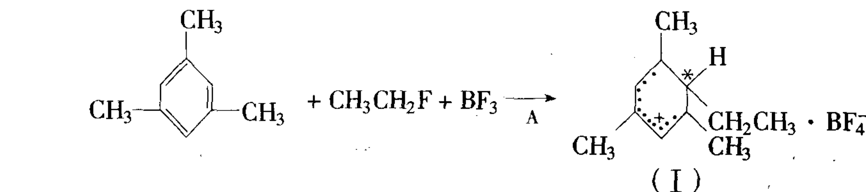
(D) 加入浓 H_2SO_4 与浓 HNO_3 后加热

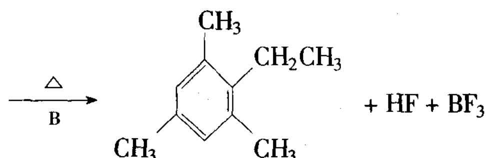
23. A、B、C 是三种有机物。

(1) A 的氧化产物甲和 A 的还原产物乙,在一定条件下反应生成酯丙。B 与丙互为同分异构体,B 和甲是同系物且分子中相差 1 个碳原子。A 的名称是________。

(2) C 与 A 中各元素的百分含量相等。9 g C 能与 50 mL 2 mol/L NaOH 溶液完全反应,则 C 的分子式为____________。若 C 不能与 $NaHCO_3$ 溶液反应放出 CO_2 气体且 C 分子中不含甲基,C 的结构简式为____________。

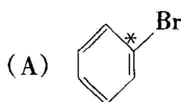
24. 类似于卤素 X_2 与苯的同系物的反应,卤代烃亦可以进行此类反应,如 1,3,5-三甲苯与氟乙烷的反应,这一反应经历了中间体(I)这一步;中间体(I)为橙黄色固体,熔点 -15℃,它是由负离子 BF_4^- 与一个六元环的正离子组成;正离子中正电荷平均分布在除划 * 号碳原子以外的另外 5 个成环碳原子上,见下图(I)虚线。

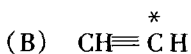


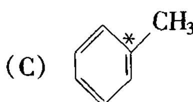


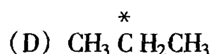
(1) 从反应类型看,反应 A 属于____________反应,反应 B 属于____________反应,全过程属于____________。

(2) 中间体(I)中画 * 号的碳原子的立体构型与下列化合物中画 * 号碳原子接近的是＿＿＿＿＿＿。(填序号)

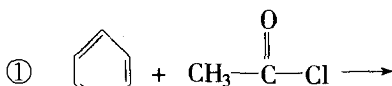
(A) 

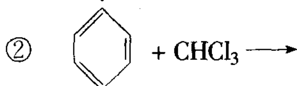
(B) 

(C) 

(D) 

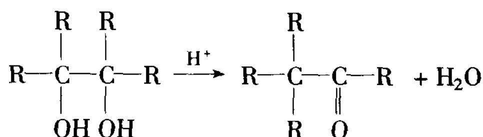
(3) 模仿上题,完成下列反应:(不必写出中间体,不考虑条件,但要求配平)

① 

② 

25. 四烃基乙二醇叫做频哪醇(烃基可相同也可不同)。已知:

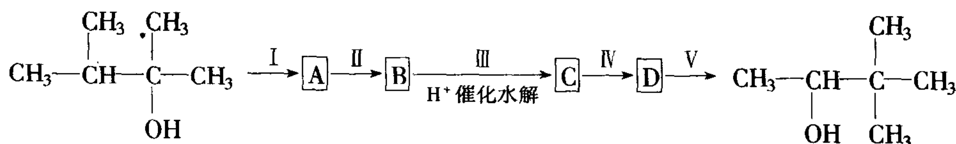
①它在 H_2SO_4 作用下可经重排反应生成频哪酮:



②醇发生消去反应时,羟基优先跟相邻碳上含氢较少的氢一起消去生成烯。

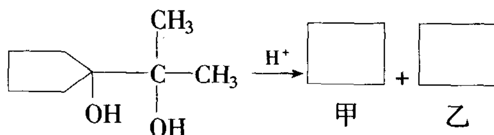
③卤代烃在热的碱性溶液中水解生成醇。

(1) 试根据下列有关的转化关系回答问题:



则 B 的结构简式为＿＿＿＿＿＿,反应Ⅰ—Ⅴ中属于加成反应的是＿＿＿＿＿(填序号)。

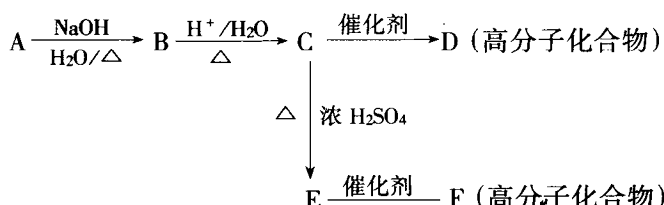
(2) 在方框中填写合适的结构简式(甲、乙互为同分异构体):



26. 化合物 A、B 的分子式均为 $C_8H_{18}O_2$,A 与浓 H_2SO_4 共热后主要生成 C,但伴有微量 D,C 经 $KMnO_4$ 溶液氧化生成 2 mol 酮和 1 mol 乙二酸,D 在同样条件下氧化可看到有气泡放出,并得到一个直链二酮,而 B 与浓 H_2SO_4 共热后,却只能得到 D,请写出 A、B、C、D 的结构简式。

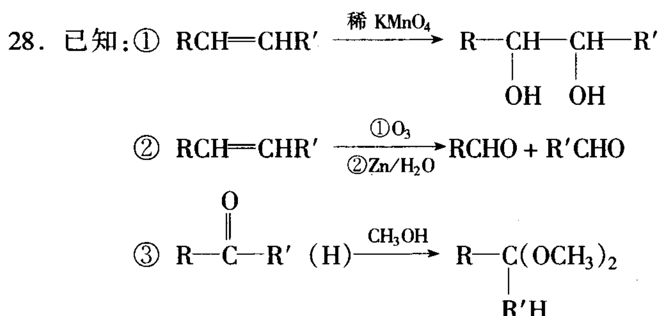
27. 化合物 A 的相对分子质量为 198.5,当 A 与 1 mol 氯气反应时,在铁粉催化下反应可得两种产物,而在光照下进行时,却只能得一种产物。A 与 $AgNO_3$ 溶液反应能迅速生成沉淀,与 $NaHCO_3$ 反应则有气体放出。A 经下列反应逐步生成 B 和 F:

(1) 写出 A ~ F 的结构简式。



(2) 指出各步反应的反应类型。

28. 已知:



当使 1 mol 2-甲基-1,4-二氯丁烷与含有 2 mol KOH 的水溶液进行反应时,得到物质 A。当 H_3PO_4 作用于 A 时,生成易挥发的物质 B,B 不能使溴水褪色,且在一般条件下不与 Na 反应。在 Al_2O_3 存在下,加热时物质 A 转变为物质 C,C 能结合 1 mol H_2 形成数种同分异构体,其中异构体 D 占优势,是 C 与 H_2 反应的主要产物。D 在 $KMnO_4$ 稀溶液作用下转变为具有下列性质的化合物 E。在 30% 稀 H_2SO_4 作用下,E 脱水并重排成化合物 F。D 在①O_3、②Zn/H_2O 作用下转化为 G 和 H,G 和 H 都是大量生产的有机产品,G 能发生银镜反应而 H 不能,但它们都能与 E 反应形成相应的环状化合物 I 和 J。试写出上述各物质的结构简式。

A________　B________　C________　D________　E________

F________　G________　H________　I________　J________

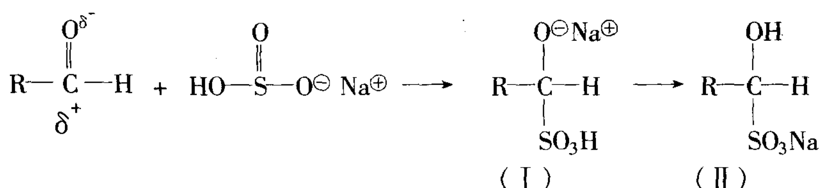
29. 现有两种芳烃 A 和 B,A 的化学式为 $C_{16}H_{16}$,它能使溴的四氯化碳溶液褪色。B 的分子为 $C_{10}H_{14}$,其一溴代物 $C_{10}H_{13}Br$ 共有 5 种同分异构体,A 和 B 分别与 $KMnO_4$ 反应后,均生成化学式为 $C_8H_6O_4$ 的酸性物质 C,C 的一硝基化合物只有一种($C_8H_5O_4NO_2$),则 A、B、C 的结构简式为 A________、B________、C________。

30. 醛类(R—CHO)分子中羰基上氧原子吸引电子的能力强于碳原子,使羰基上带有部分正电荷,从而表现出两方面的性质:

①羰基碳接受带负电荷或带部分负电荷的原子或原子团的进攻,而发生的加成反应,称为亲核加成反应。

②α—氢(R—$\overset{\alpha}{C}H_2$—CHO)表现出一定的酸性,能与碱作用,产生碳负离子

(1) 醛与亚硫酸氢钠加成反应过程如下:



为什么(Ⅰ)会转化为(Ⅱ)?

(2) 已知 $RCH_2CHO + NH_2—NH_2 \longrightarrow$ A $\xrightarrow{-H_2O}$ $RCH_2CH═N—NH_2$，则 A 的结构简式为____。

(3) 乙醛与乙醇在催化剂作用下，可生成半缩醛($C_4H_{10}O_2$)和缩醛($C_6H_{14}O_2$)，试写出它们的结构简式：半缩醛____，缩醛____。

(4) 试写出乙醛与 OH^- 作用产生的碳负离子的电子式____；该碳负离子又可进攻另一分子乙醛而发生加成反应：$2CH_3CHO \longrightarrow$ C(分子式为 $C_4H_8O_2$)$\xrightarrow[\triangle]{-H_2O}$D，则 C、D 的结构简式为 C ____、D ____。

31．现有苯甲酸、$KMnO_4$ 溶液、浓 NaOH 溶液、稀 H_2SO_4、稀 HNO_3、溴水、浓 HNO_3、浓 H_2SO_4、浓氨水，请从上述溶液中选取 3 种，把溶有甲苯的苯进行提纯，并简述实验的设计过程(所用试剂的名称，并说明选用这些试剂的理由)。

32．有 A、B 两种有机液体的混合物，A、B 互溶，且相互不发生化学反应。在常压下，A 的沸点为 35℃，B 的沸点为 200℃。若用蒸馏方法分离和提纯混合物，必不可少的实验用品是________。若加热升温后，第 3 ~ 10 min 收集第一个馏分，第 15 min 至第 25 min 收集第二个馏分。请画出蒸馏法分离提纯该混合液的温度与时间关系示意图。

33．醇羟基中的氧换成硫，这类化合物称为硫醇(RSH)，其中—SH 叫巯基，是硫醇的官能团。已知：①硫醇被空气氧化或与弱氧化剂 I_2 作用可生成二硫化物($2R—SH + I_2 \longrightarrow R—S—S—R + 2HI$)；②硫醇能与重金属盐或氧化物作用生成不溶性盐[如 $2RSH + Pb(NO_3)_2 \longrightarrow (R—S)_2Pb + 2HNO_3$]。临床医疗上常用二巯基丙醇作为解毒剂(结构简式为 $CH_2OH—CHSH—CH_2SH$，简称为 BAL)，因其易被空气氧化，故必须装满、密封、低温保存。药检分析中常用碘量法测定 BAL 的含量。

(1) 试写出 BAL 解除汞中毒(Hg^{2+})反应的离子方程式。

(2) 写出 BAL 被空气氧化及与单质 I_2 反应的化学方程式(均生成环状物质)。

34．据报道：某石油化工厂用三乙醇胺的水溶液代替 NaOH 水溶液洗涤石油裂解气除去其中的二氧化碳和硫化氢，年增产值 100 万元。

(1) 三乙醇胺可以看作是氨的衍生物：用乙醇基($—CH_2CH_2OH$)代替氨分子里的氢。三乙醇胺的碱性比氨弱，但沸点却高得多(200℃)。试用学过的分子结构原理来解释：为什么三乙醇胺的碱性和沸点相对于氨有这样的特性？

(2) 怎样理解上述报道，为什么三乙醇胺能够代替 NaOH？为什么这种改革可以增加年产值？

35．硫代乙酰胺（$CH_3-C(=S)-NH_2$）的水溶液只具有微弱的气味，使用时不需要气体发生器，在制备硫化物的实验中常用硫代乙酰胺代替硫化氢。硫代乙酰胺在水溶液中相当稳定，常温时水解很慢，加热时水解加快。在酸、碱性水溶液中加热均易发生水解。

（1）在酸性溶液中，水解反应的离子方程式为____________。

（2）在碱性溶液中，水解反应的离子方程式为____________。

36．环硼氮烷 $B_3N_3H_6$ 是苯的等电子体，具有与苯相似的结构。铝与硼同族，有形成与环硼氮烷类似的环铝氮烷的可能，这种可能性长期以来一直引起化学家们的兴趣。近期报道了用三甲基铝$[Al(CH_3)_3]_2$（A）与2,6-二异丙基苯胺（B）为原料，通过两步反应，得到一种环铝氮烷的衍生物（D）。第一步：$A + 2B = C + 2CH_4$，第二步：□ $C \xrightarrow{170℃}$ □ $D+$ □ CH_4（□中需填入适当的系数）。请回答下列问题：

（1）分别写出两步反应的化学方程式（A、B、C、D要用结构简式表示）。

（2）写出D的结构式。

37．已知：① $R-CH=CH-R'$能被高锰酸钾氧化为RCOOH与R′COOH；② C_6H_5-R 能被高锰酸钾氧化成 C_6H_5-COOH 。现有两种芳香烃A和B，A的分子式为 $C_{16}H_{16}$，它能使溴的四氯化碳溶液褪色；B的分子式为 $C_{10}H_{14}$，其一溴代物（$C_{10}H_{13}Br$）共有5种同分异构体。A和B分别与高锰酸钾反应后均生成分子式为 $C_8H_6O_4$ 的酸性物质C，C与硝酸发生取代反应所得的一硝基取代物只有一种（$C_8H_5O_4NO_2$），试写出A，B，C的结构简式。

38．A为烃，B是烃的含氧衍生物。由等物质的量的A和B组成的混合物0.05 mol在0.125 mol的氧气中完全燃烧，生成0.1 mol CO_2 和0.1 mol H_2O。试通过计算回答下列问题。

（1）从分子式的角度看，该混合物的组合有哪几种可能？________。

（2）另取一定量的A和B完全燃烧。将其以任意物质的量比混合，且物质的量之和一定。

①若耗氧量一定，则A、B的分子式分别是______，______；

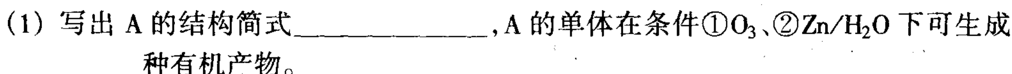
②若生成的 CO_2 和 H_2O 的物质的量一定，则A、B的分子式分别是______，______。

（3）另取 a mol的以任意比混合的A和B的混合物，在过量的氧气中完全燃烧。

①若耗氧量为定值，则该值为______ mol（用含 a 的代数式表示，下同）。

②若生成物 CO_2 的量为定值，则生成物水的质量范围为______。

39．已知：$R-CH=C(R')(R'') \xrightarrow[②Zn/H_2O]{①O_3} RCHO + R'-C(=O)-R''$，某高分子化合物$(C_5H_8)_n$发生如下转化：



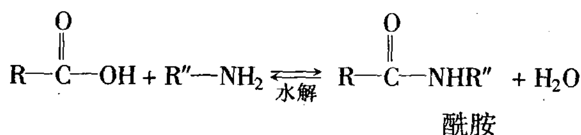
(1) 写出 A 的结构简式____________,A 的单体在条件①O_3、②Zn/H_2O 下可生成______种有机产物。

(2) 写出 B ⟶ C 的化学方程式__________________。

(3) 写出 D ⟶ E 的化学方程式__________________。

40. 某种甜味剂 A 的甜度是蔗糖的 200 倍,由于它热值低、口感好、副作用小,已在 90 多个国家广泛使用。A 的结构简式为:

已知:①在一定条件下,羧酸酯或羧酸与含—NH_2 的化合物反应可以生成酰胺,如:



②酯比酰胺容易水解。

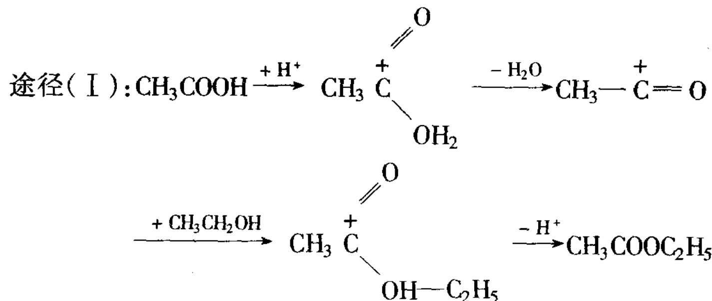
请填写下列空白:

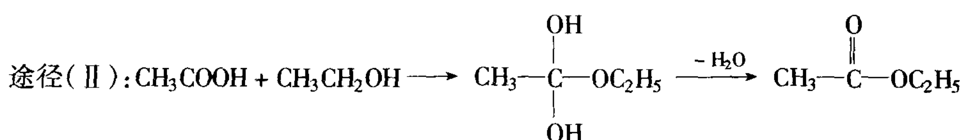
(1) 在稀酸条件下加热,化合物 A 首先生成的水解产物是________和________。

(2) 在较浓酸和长时间加热条件下,化合物 A 可以水解生成____________、____________和____________。

(3) 化合物 A 分子内的官能团之间也可以发生反应,再生成一个酰胺键,产物是甲醇和____________。(填写结构简式,该分子中除苯环以外,还含有一个 6 原子组成的环)

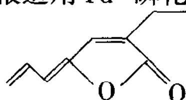
41. 有人认为乙酸与乙醇在催化剂作用下发生反应有下列两种途径:





根据课本所学的知识设计一个实验，并根据实验结论说明在什么情况下，按途径（Ⅰ）进行，什么情况下按途径（Ⅱ）进行。

42．1976年Inoue P报道用Pd-磷化物催化二氧化碳和丁二烯反应，可得到的产物之一甲的结构简式是：



若有机物乙与甲互为同分异构体，乙能与$FeCl_3$溶液作用显紫色，且分子结构中不存在甲基，乙与适量新制$Cu(OH)_2$的悬浊液在加热的条件下反应可产生砖红色的沉淀。回答下列问题：

（1）有机物甲的分子式为__________。

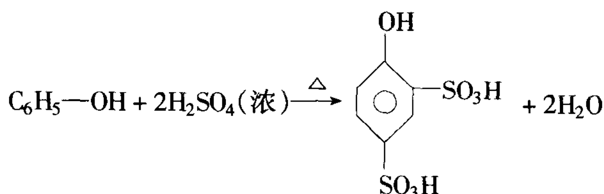
（2）在一定条件下，能跟1 mol乙起加成反应的H_2的最大用量为______ mol。

（3）若常温下与1 mol乙起取代反应需消耗Br_2的最大用量为2 mol，则有机物乙可能的结构简式为__________。

43．已知：①卤代烃水解反应：$R—X + H_2O \xrightarrow{NaOH} R—OH + HX$

②苯磺酸在稀酸中可以水解：$C_6H_5—SO_3H + H_2O \xrightarrow{硫酸} C_6H_6 + H_2SO_4$

③苯酚与浓硫酸易发生碘化反应：



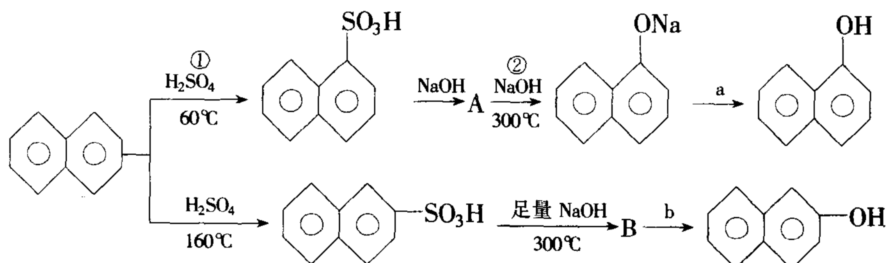
请用化学方程式表示以苯、水、溴、浓硫酸、烧碱为原料合成邻溴苯酚的过程：

（1）__________；（2）__________；

（3）__________；（4）__________；

（5）__________。

44．α-萘酚，β-萘酚都可以通过萘磺化碱熔法制得：



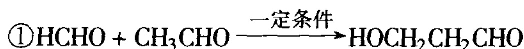
（1）回答：①属于__________反应，a试剂为__________。

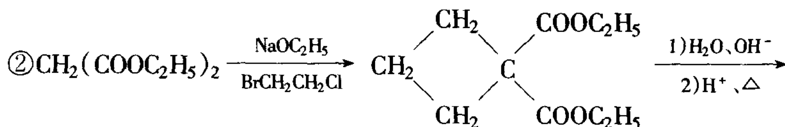
②的化学方程式为__________

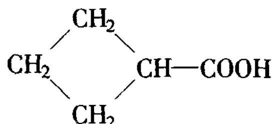
（2）B 的结构简式为________________________。

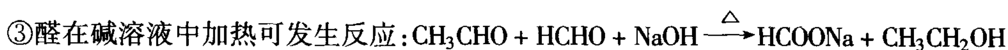
（3）b 反应中的现象为______________，可看成是______________反应(填反应类型)。

45．已知：乙醛甲基上的氢原子都是 α 氢原子，活性较大，在一定条件下能发生下列反应：

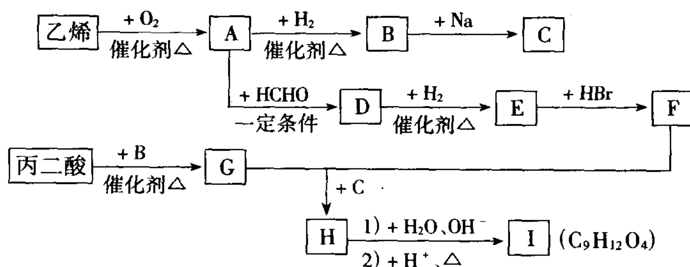








现由乙烯和丙二酸等物质合成 I，合成路线如下：

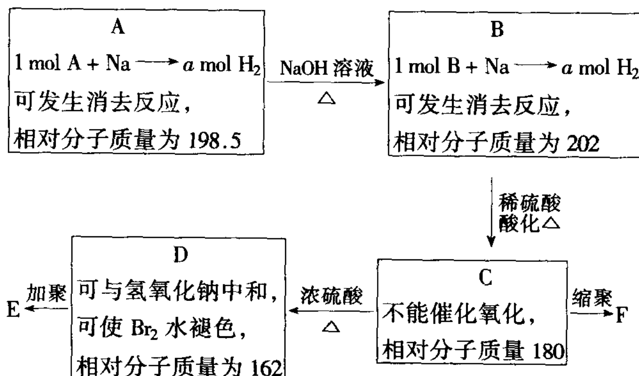


请回答下列问题：

（1）写出下列物质的结构简式：E __________、G __________、I __________。

（2）写出 A 反应生成 D 的化学方程式。

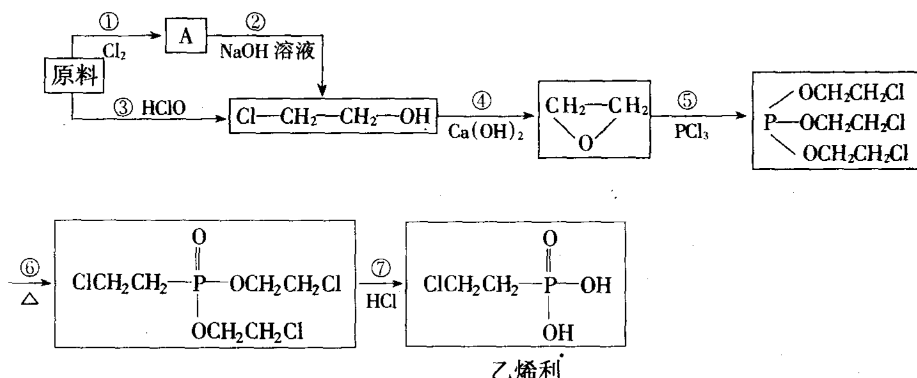
46．现有有机物 A～F，且知 A 在苯环上的一溴代物只有 2 种，有关它们的信息已注明在下面方框内：



（1）化合物 A 可能属于________类有机物。

（2）写出下列有机物的结构简式：A ________，C ________，E ________，F ________。

47．乙烯利是目前农业生产中普遍使用的植物生长调节剂，对促进橡胶、蔬菜、水果、棉花等的早熟均具有非常好的效果。乙烯利的工业生产是用乙烯等为原料经下列步骤进行的（其中乙烯利到氯代乙醇的转化有图示的两种途径）：



回答下列问题：

（1）有机化学的基本反应类型有：(A)加成反应、(B)消去反应、(C)取代反应、(D)重排反应四种，其中重排反应是指像 $CH_2=CH_2—OH \rightarrow CH_3—CHO$ 的一类反应，反应的过程只是原子在分子内的结合方式发生重新排列。请指出合成路线中下列反应所属的基本类型（填代号）：

③_______，④_______，⑥_______，⑦_______。

（2）写出反应的化学方程式：

②___________________________________。

③___________________________________。

⑤___________________________________。

（3）乙烯利的制取过程较好地体现了绿色化学的两个特征：原料的原子利用率高（即原料中的原子尽可能多地转化到产品中）、不向或少向环境中遗留副产物，如上述过程中的最后一步反应的有机副产物（写结构简式）___________就可以在该合成中重复利用。把乙烯利喷洒在植物上后，会慢慢产生一种能促进植物生长的物质。写出反应式。

48．在某天然产物中得到一种有机物 H，分子式为 $C_{10}H_{14}$，经酸性高锰酸钾氧化后得到有机物 A 和 B。A 经高碘酸氧化后得到分子式为 $C_2H_4O_2$ 的某酸 C 和 CO_2。而 B 可由环戊二烯和乙烯经双烯加成的产物以酸性高锰酸钾氧化得到。

请给出化合物 A、B 和 H 结构简式（可用键线式表示）。

附：已知高碘酸可使邻二羰基氧化断裂：

$$R—C(=O)—C(=O)—R' + HIO_4 + H_2O \longrightarrow RCOOH + R'COOH + HIO_3$$

49．化合物 A、B 的分子式均为 $C_{14}H_{20}$，经臭氧氧化水解后均得到混合物 C($C_9H_{10}O$)和 D($C_5H_{10}O$)。C 可由苯经酰基化反应得到；D 无醛的特征反应，但可经催化氢化得到 E

$(C_5H_{12}O)$，E经浓硫酸热处理后得 $F(C_5H_{10})$，F也可以由叔戊醇脱水得到，请给出A、B、C、D、E、F的结构简式。

50. 1 mol的2-甲基-1,4-二氯丁烷和含2 mol KOH的水溶液进行反应，得到物质A。在 Al_2O_3 存在下，加热A使转化为B，B能结合1 mol H_2 形成数种同分异构体产物，其中异构体C占优势，和其余异构体相比较是热力学最稳定的。C在 $KMnO_4$ 溶液作用下转变为具有如下性质的化合物D：在30% H_2SO_4 作用下脱水重排成化合物E，在四乙酸铅的作用下，分解成两种物质F和G，后两者都是大量生产的有机合成产品。物质F能发生银镜反应，而物质G不能，但它们都能与D反应，形成相应的环状化合物H和I。写出A～I各物质的结构简式。

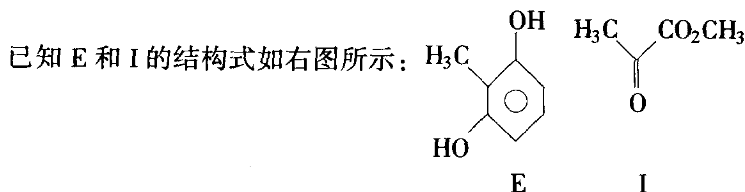
51. 黑曲霉素菌产生两种芳香性内酯的异构体A和 $B(C_{10}H_{10}O_6)$，它们都溶于冷的NaOH水溶液，但不溶于 $NaHCO_3$ 水溶液。A和B都与 $FeCl_3$ 溶液反应显示紫色，A与 CH_3I 在碳酸钾存在下反应生成 $C(C_{11}H_{12}O_4)$，C的 ^1H 核磁共振谱表明它有三个不同的甲基，其中一个直接连在环上。用 BCl_3 使C选择性地脱掉甲基，再跟水反应产生D，D是A的一种新的异构体。D的 ^1H 核磁共振谱清楚地表明存在分子内氢键（与羟基成分子内氢键），化学位移 δ 等于 11.8×10^{-6}。

化合物D按如下步骤合成：酚E甲基化 (CH_3I/K_2CO_3) 生成 $F(C_9H_{12}O_2)$，F在液氨中与2-甲基-2-丙醇中同锂反应生成G（G为非共轭的对称的二烯），G用 KNH_2 在液氨中反应后再同水反应只生成一种具有共轭体系的产物H。H进行臭氧解后接着进行非还原性反应，其产物中有酮酯I。H与二甲基丁-2-炔二酸酯(J)发生Diels-Alder反应，得到加合物K，后者经加热放出乙烯，生成芳香性的酯L，L经碱式水解，然后酸化溶液得到 $M(C_{11}H_{12}O_6)$。M经减压加热生成 $N(C_{11}H_{10}O_5)$，N用 $NaBH_4$ 在二甲基甲酰胺中反应得到C和一种异构化的内酯O。O也可以通过B的甲基化得到。

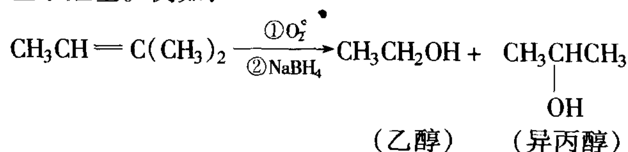
(1) 写出化合物A～O的结构式。

(2) 画出B的第二种结构。

已知E和I的结构式如右图所示：



52. 烯烃中的烯键可以被①臭氧化，②$NaBH_4$ 还原，反应结果烯键断裂，两端碳原子都连上了羟基。例如：



某二烯烃A（分子式 $C_{10}H_{18}$），经①臭氧化，②$NaBH_4$ 还原，得到2 mol异丙醇和1 mol某种二元醇 $B(C_4H_{10}O_2)$，A的可能结构式共有多少种？如果其中之一的结构简式和键

线式是 $CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}=CHCH_2CH_2CH=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$

其名称为2,7-二甲基-2,7-辛二烯。

请写出A的其他所有可能结构的键线式,并一一命名。

53. 虽然分子中同一碳原子同时连接两个OH的化合物容易失水成为羰基(C＝O)而无法分离,但是,一个碳原子同时连两个OR基或一个OR、一个OH基的化合物(称作缩醛、半缩醛)却是可以存在的。

$RCHO + H_2O \rightleftharpoons RCH(OH)_2$ 不稳定

$$RCHO + R'OH \underset{\text{稀酸}}{\overset{\text{酸催化}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{OH}}{RCH{-}OR'} \underset{\text{稀酸}}{\overset{\text{R'OH 过量,酸催化}}{\rightleftharpoons}} RCH(OR')_2$$

半缩醛　　　　　　　　缩醛

(在碱中稳定,可以分离出来)

用过量醇或同时去水可以使平衡向右移动。

请写出下列反应式中A、B、C、D、E的结构式。

(1) 环戊酮 $=O + C_2H_5OH \xrightarrow{\text{酸}} A$

(2) 环己酮 $=O + HO-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2OH$(过量) $\xrightarrow{\text{酸}} B$

(3) 2-羟基四氢吡喃(环上O, C带H、OH) $+ C_2HOH$(溶剂)$\xrightarrow{\text{酸}} C(C_7H_{14}O_2)$

(4) $D(C_6H_{12}O_3)\xrightarrow[\triangle]{\text{稀酸}} 3CH_3CHO$

(5) $E(C_9H_{18}O_3)\xrightarrow[\triangle]{\text{稀酸}} CH_3CH_2COOH + CH_3CH_2CHO + CH_3CH_2CH_2OH$

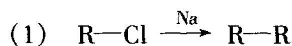
第三节　有机合成

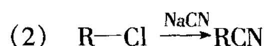
有机合成是一个综合性的问题,它蕴含着对所学知识的整体把握与灵活运用。合成一个具有确定结构的有机物,应考虑设计何种反应路线,以便通过最少的步骤、最合理的方法合成该有机物。具体实施时不外乎以下三个要点:碳架的建造、官能团的引入与保护、合成路线的推导。

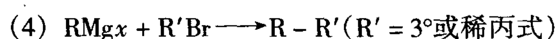
一、碳架的建造

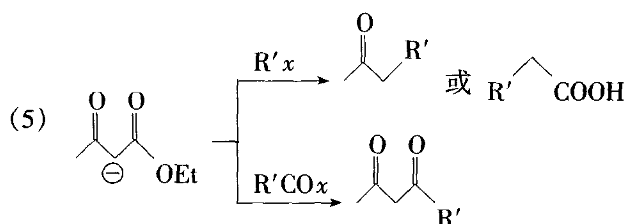
主要包括碳链的增长、碳链的缩减及碳架的改造。碳链增长可通过格氏试剂、羟醛缩合等途径;缩减碳链可通过氧化反应(如烯烃的臭氧化反应)、脱羧等途径来实现;至于碳架的改造,主要是通过重排、成环等反应来完成的。

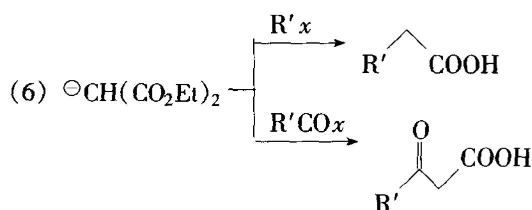
1．接长碳链

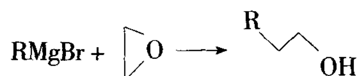


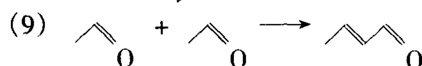


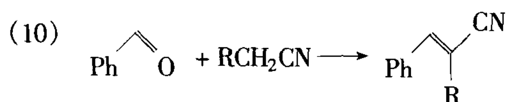




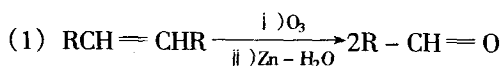


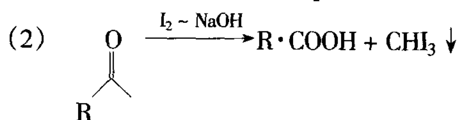


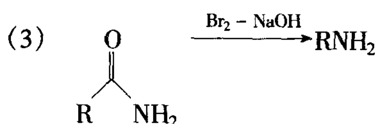


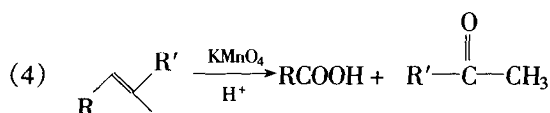


2．碳链缩短



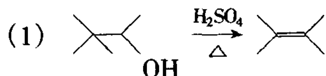


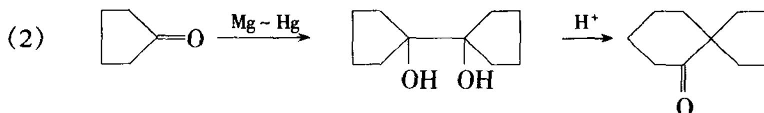


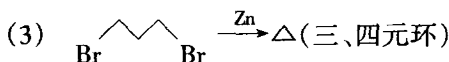


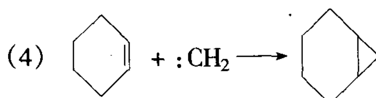
3．异构与环合

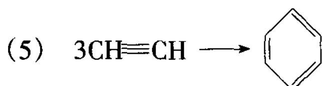
许多反应中碳链要发生重排，也可能产生环合，这类反应经常会出现在竞赛试题中。

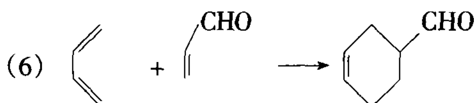


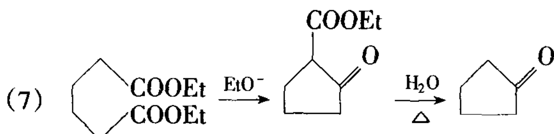


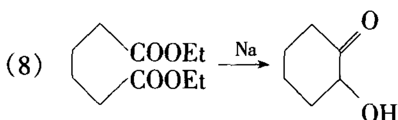












二、官能团的引入与保护

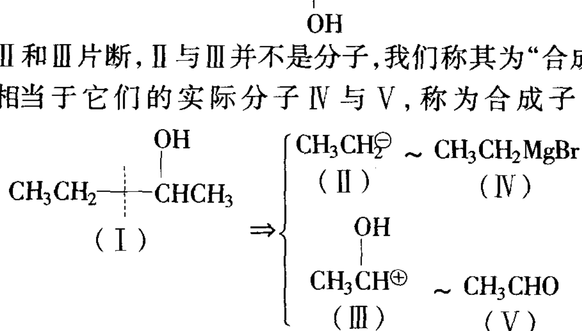
碳链骨架建造之后，应根据目标分子的结构在适当位置上引入所需要的官能团来合成。官能团是碳架连接时的“粘合点”，碳架通过官能团之间的反应才连接起来，因此官能团的引入和转换，在建造碳架的过程中是不可缺少的。

在引入一个新官能团，或将某一官能团加以转换时，若反应会影响分子中原有的官能团，则应对这一官能团进行保护。例如在含有 C═C 的分子中，欲将—OH 氧化时，就应对 C═C 加以保护，以防破坏；要将含 >C═O 的分子制成格氏试剂时，应首先把羰基保护或掩蔽起来。值得注意的是，保护官能团的反应必须简单易行，同时在完成保护任务后，必须能使该官能团很容易地复原，而不影响分子的其他部位。

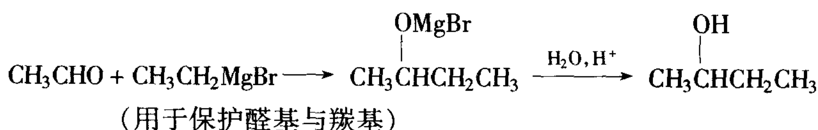
三、合成路线的推导

当确定一个目标分子(TM)准备予以合成时,怎样才能找到一条合理而简捷的合成路线呢?诺贝尔化学奖获得者科里提出的切断法或逆合成法是一种十分有用的方法。

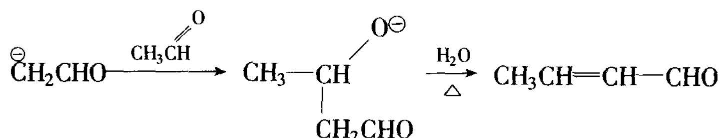
所谓“切断”,是一种分析问题的方法,即将目标分子中的一个键,依据一个真实可行的形成该键的反应,假定予以断开,使其成为两种可能相互结合成该键的原料分子,以显示出合成这个键的逆过程。“切断”使用符号“⇒”(倒推)和一条穿过被断开键的虚线来表示。例如,当设计 $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ 的合成路线时,我们可将其中的一个键“断开”并得到Ⅱ和Ⅲ片断,Ⅱ与Ⅲ并不是分子,我们称其为“合成子”——能够连接在一起的假想离子,相当于它们的实际分子Ⅳ与Ⅴ,称为合成子的等价化合物,这一过程可表示为:



实际上,这些等价化合物的逐步反应,就是要寻找的合成路线。即:

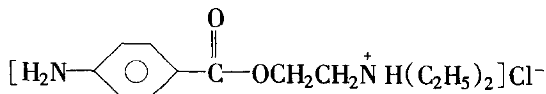


事实上,羟醛缩合等反应也可从电性规则判断反应产物,比如:$CH_3CHO \xrightarrow{CH_3CH_2O^\ominus}$

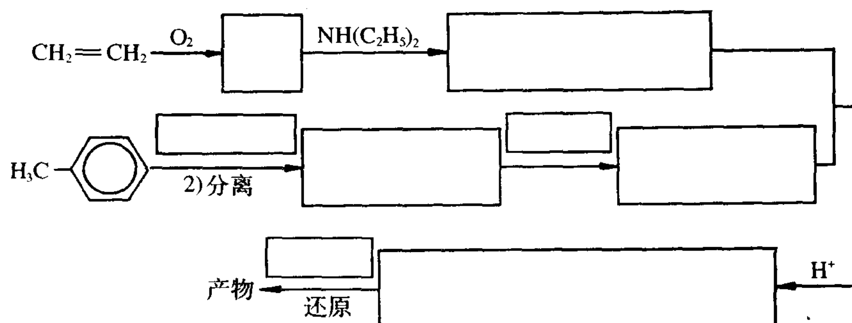


即反应中先产生碳负离子,然后进攻带部分正电荷的羰基碳原子。

【例 3 - 22】 盐酸普鲁卡因是外科常用药,化学名称为对-氨基苯甲酸-β-二乙胺基乙酯盐酸盐,结构式如下图。



作为局部麻醉剂,普鲁卡因在传导麻醉、浸润麻醉及封闭疗法中均有良好药效。它的合成路线如下,请在方框内填入试剂、中间产物或反应条件。



【解析】 由于受思维定势的影响，不少人以为乙烯氧化生成乙醛。这样，此题解答便走入死胡同。就有机合成题而言，最有效的方法是逆合成分析法，即从产物开始逆向分析。显然，产物是经还原得到的。因为苯环上有氨基，故很可能是由硝基还原而成，所用还原剂为 Fe + HCl。含硝基的酯类化合物又可经酯化反应而制得。依题意，一种为 $O_2N-C_6H_4-COOH$，另一种为 $HOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$。考虑有一种原料是 $CH_3-C_6H_5$，则其第一步生成物为 $CH_3-C_6H_4-NO_2$，而此题中断定 $NH(C_2H_5)_2$ 与何种物质反应生成 $HOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ 是一个难点，若该种物质是 CH_3CHO，只能生成 $CH_3CH(OH)N(C_2H_5)_2$，惟有 CH_2-CH_2（环氧乙烷，O 桥连两个 C）才符合题意。

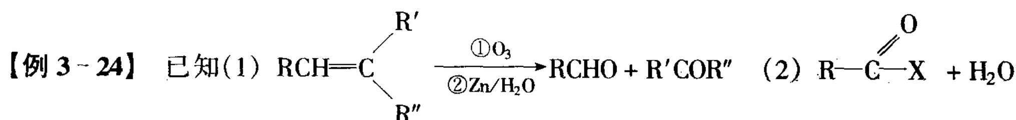
【例 3-23】 某种 ABS 工程树脂，由丙烯腈（$CH_2=CH-CN$，符号 A）、1,3-丁二烯（$CH_2=CH-CH=CH_2$，符号 B）和苯乙烯（$C_6H_5-CH=CH_2$，符号 S）按一定配比共聚而得。

（1）A、B、S 三种单体中，碳氢比（C∶H）值最小的单体是____________。

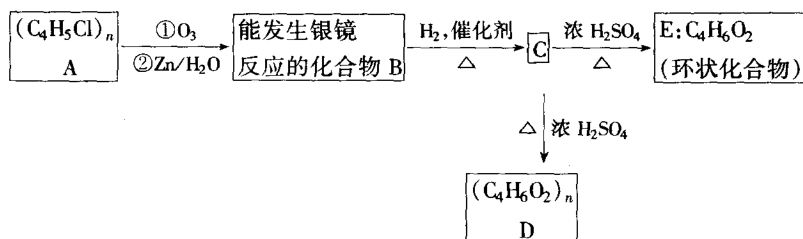
（2）经元素分析可知，该 ABS 样品的组成为 $C_aH_bN_c$（a,b,c 为正整数），则原料中 A 和 B 的物质的量之比是________。（用 a、b、c 表示）

【解析】 第一个问题比较简单。C∶H 比值最小的显然是 $CH_2=CH-CH=CH_2$。解答第二个问题应从 $CH_2=CHCN$ 入手，因为只有该物质中含有氮元素。样品组成为 $C_aH_bN_c$，不妨设 A 物质为 c mol，只有丁二烯 C∶H 比值小于 1，因此 b 比 a 要多出 2 个 H 原子，即相当于 1 个丁二烯分子，故比值应为 $c:\frac{b-a}{2}$ 或 $2c:(b-a)$。

【例 3-24】 已知(1) $RCH=C(R')(R'') \xrightarrow[②Zn/H_2O]{①O_3} RCHO + R'COR''$　(2) $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X + H_2O$



$\longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HX$　某高分子化合物$(C_4H_5Cl)_n$发生如下变化：



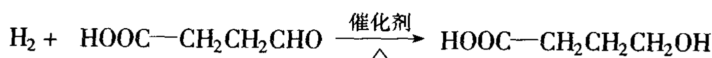
(1) 写出 A、E 的结构简式:A ______,E ______。

(2) 写出 B 转化为 C 的化学方程式________________________________。

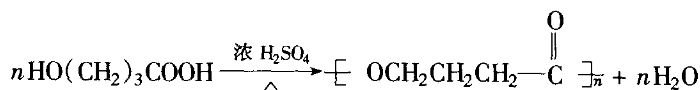
(3) 写出 C 转化为 D 的化学方程式________________________________。

【解析】 此题考查学生对高分子化合物具有重复的结构单元的掌握程度。解题时,应该从 A 的分子式$(C_4H_5Cl)_n$ 入手,分析其结构单元 C_4H_5Cl 的不饱和度,因为它能与 O_3、Zn/H_2O 反应,故必定含双键,则原单体为共轭二烯烃。$(C_4H_5Cl)_n$ 臭氧化反应的产物只有一种,后续反应的产物 C、D、E 中皆不含 Cl 元素,则 A 的结构为 $\mathrm{\{CH_2—CH═C(Cl)—CH_2\}_n}$,

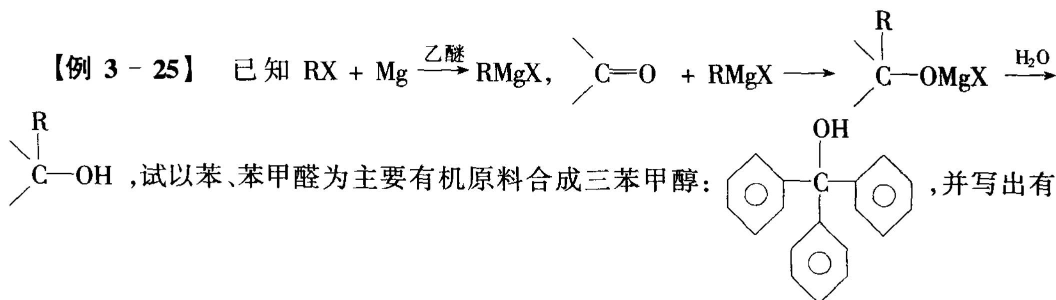
而 B 应是 $\mathrm{HO—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_2—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—H}$ ($\mathrm{R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—X + H_2O \longrightarrow R—COOH + HX}$),E 是 (五元环内酯:$CH_2—CH_2—CH_2—O—C(=O)$ 成环) ,有关的化学方程式为:



$$H_2 + HOOC—CH_2CH_2CHO \xrightarrow[\triangle]{催化剂} HOOC—CH_2CH_2CH_2OH$$

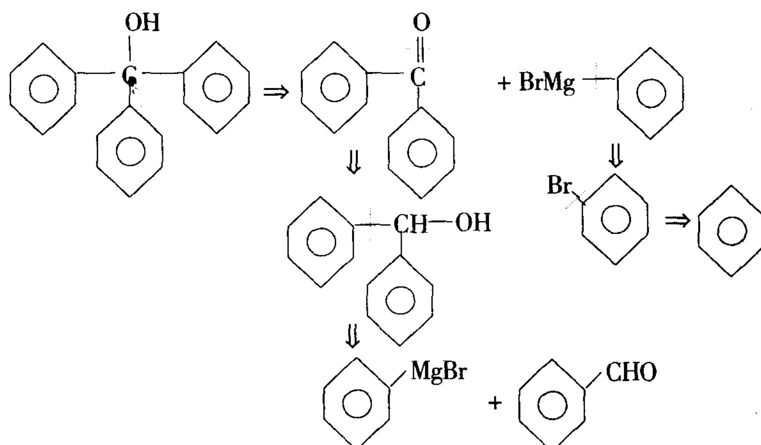


$$n\,HO(CH_2)_3COOH \xrightarrow[\triangle]{浓\ H_2SO_4} \mathrm{\{OCH_2CH_2CH_2—\overset{O}{\overset{\|}{C}}\}_n} + n\,H_2O$$



【例 3-25】 已知 $RX + Mg \xrightarrow{乙醚} RMgX$, $\mathrm{>C=O} + RMgX \longrightarrow \mathrm{>C(R)—OMgX} \xrightarrow{H_2O} \mathrm{>C(R)—OH}$,试以苯、苯甲醛为主要有机原料合成三苯甲醇:$(C_6H_5)_3C—OH$,并写出有关的化学方程式。

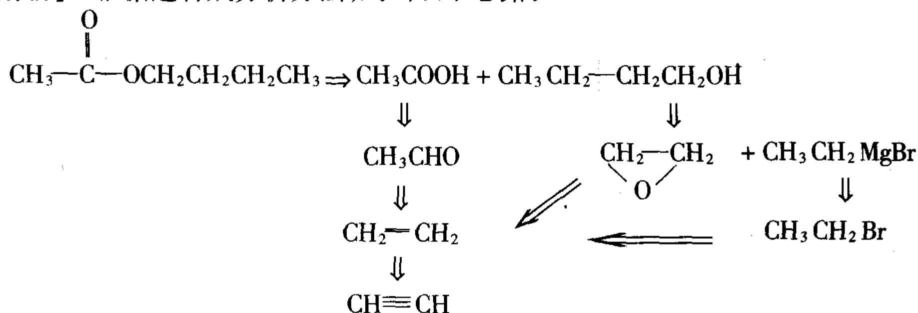
【解析】 围绕官能团去切断,应有如下思路:



将上述思路倒过来即可。具体化学方程式略。

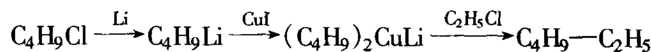
【例 3-26】 写出由乙炔合成乙酸正丁酯的过程。

【解析】 根据逆合成分析方法，列出以下思路：



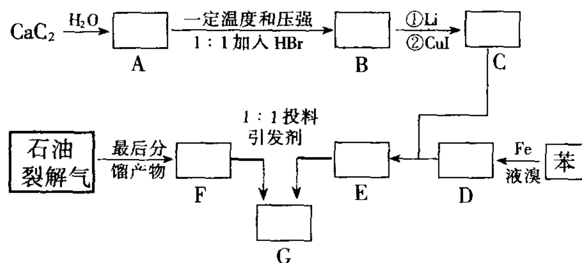
另外，以乙醛在碱性溶液中发生羟醛缩合生成 $CH_3CH(OH)—CH_2CHO$，然后脱水、加氢生成正丁醇，再与乙酸反应生成乙酸正丁酯也可。

【例 3-27】 在金属锂和碘化亚铜存在的条件下，卤代烃间发生反应生成一种新的烃如

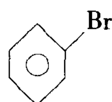


$$C_4H_9Cl \xrightarrow{Li} C_4H_9Li \xrightarrow{CuI} (C_4H_9)_2CuLi \xrightarrow{C_2H_5Cl} C_4H_9—C_2H_5$$

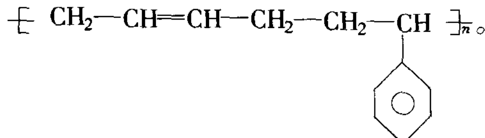
把下列各步变化中的有机产物的结构简式填入方框中：



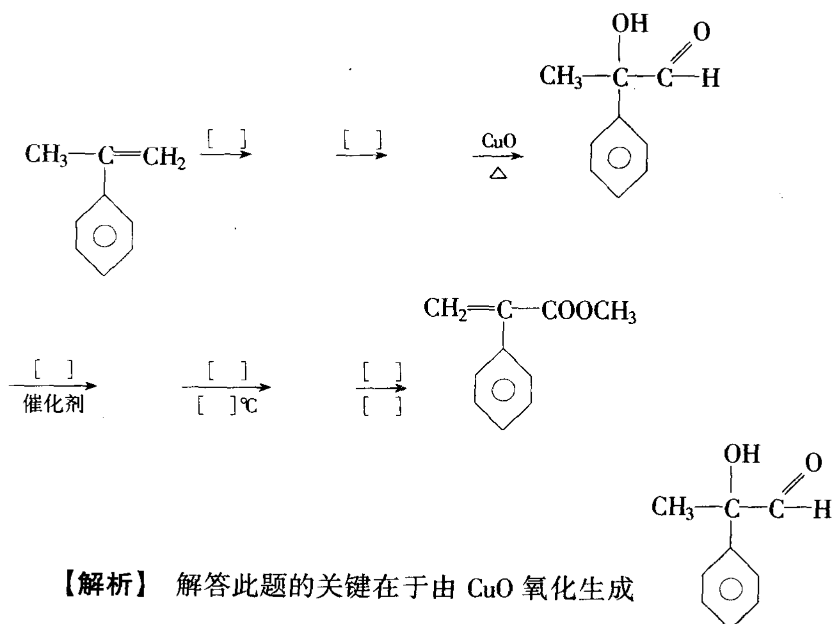
【解析】 解答有机框图题时，首先得找准突破口。此题中 A 是乙炔无疑，而 B 则是由 A 与 HBr 以 1∶1 反应生成的产物，只能是 $CH_2{=}CHBr$，C 为 $(CH_2{=}CH)_2CuLi$，D 为



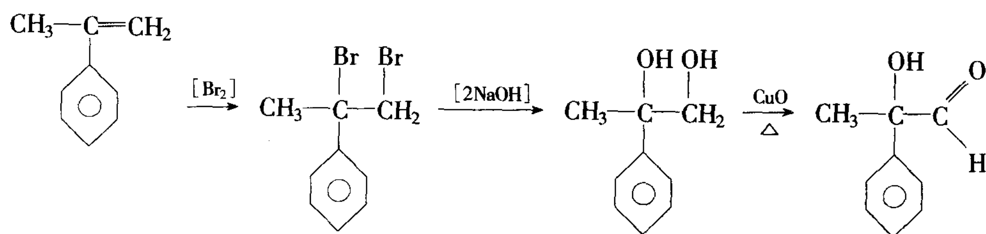
。按题目所给信息，E 应为 $CH_2{=}CH$—C₆H₅，而 F 是石油裂解气的最后分馏产物，应为 $CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$，它与 $CH_2{=}CH$—C₆H₅ 以 1∶1 反应，生成

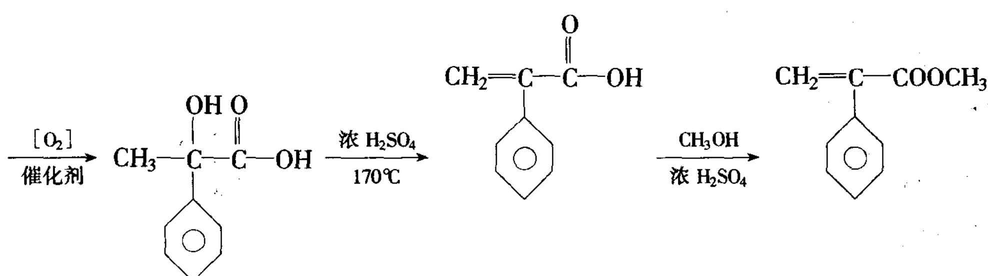


【例 3－28】 试填写下列反应流程的试剂、反应产物及反应条件：

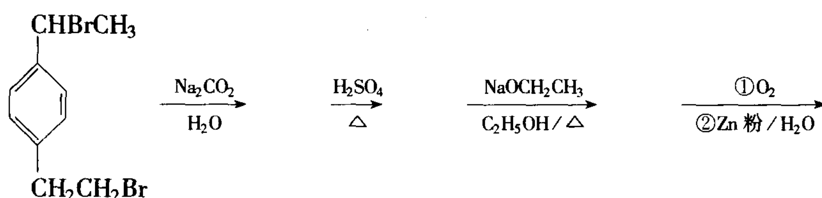


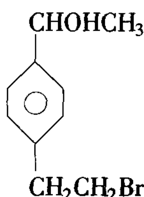
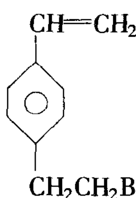
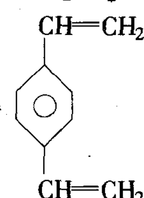
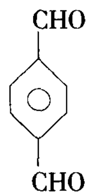
【解析】 解答此题的关键在于由 CuO 氧化生成 $CH_3—C(OH)(C_6H_5)—CHO$。CuO 是一种并不强的氧化剂，故可直接推出原物质分子中必有 2 个羟基(其中一个羟基所连的碳上无氢原子，故不能脱氢氧化)。由此可马上得出该二元醇通过二卤代烃水解得到。这样未知的几种物质便迎刃而解。分列如下：



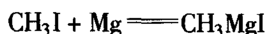


【例 3-29】 完成下列反应的化学方程式：



【解析】 此题看似简单，但选手往往在第一步就搞错，以为苯环上的两个溴原子完全一样，在此条件下都可水解。其实不然，与 CH 相连的 Br 原子的活性比与 CH_2 相连的 Br 原子的活性大得多。故在 Na_2CO_3 溶液中（碱性不是太强），水解产物为  ，经硫酸催化脱水可得  ，再用 C_2H_5ONa—C_2H_5OH 脱去 HBr，得  ，最后发生臭氧化反应，因 C═C 更易断裂，可得  。

【例 3-30】 Grignard 试剂是一种常用的有机合成试剂，通常可用卤代烃制备，例如：

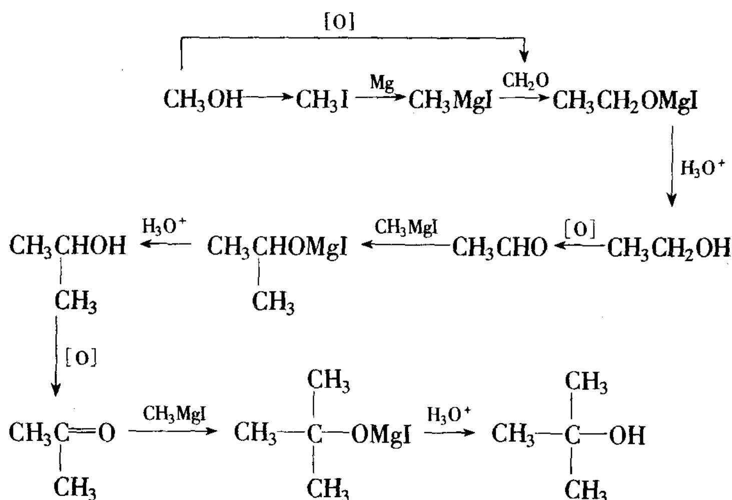


$$CH_3I + Mg \longrightarrow CH_3MgI$$

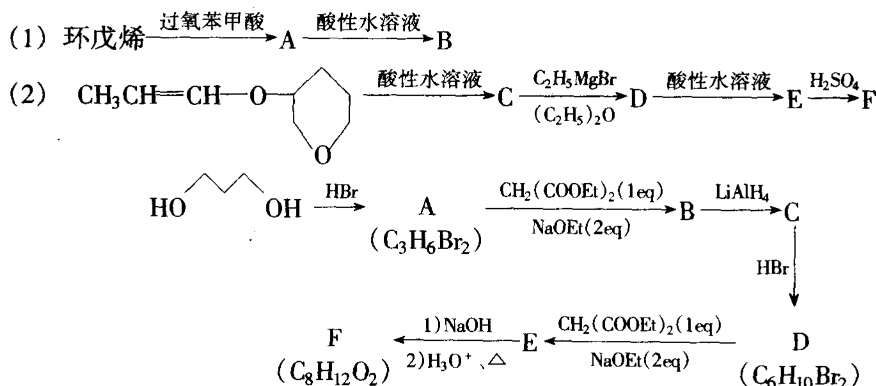
Grignard 试剂可以与许多有机物反应，例如，它和羰基（ >C═O ）发生加成反应。反应中，它的组成中的烃基加到羰基的碳原子上而镁原子加到氧原子上，反应产物再经水解，氧原子上的卤镁就会被水中的羟基取代而生成醇。甲醇经多步反应，其中包括 Grignard 试剂的反应，就可以得到叔丁醇$(CH_3)_3COH$，全部反应过程除甲醇及其反应产物外不需要添加任何其他有机试剂（使用的无机试剂不计）。

试按反应步骤逐步写出由甲醇合成叔丁醇的所有反应式(反应箭头左右分别写反应物和有机产物,添加的试剂写在箭头上面,使用的有机溶剂不作要求)。

【解析】 此题为全国化学竞赛初赛试题,故一些基础知识都以信息的形式给出,由甲醇合成叔丁醇,必须在一个碳原子上接3个碳原子,可将甲醇氧化成甲醛,再与Grignard试剂反应,得到乙醇,重复上述操作两次即得产物。由此题可看出,Grignard试剂与甲醛反应,生成一级醇;与其他醛反应时,生成二级醇;与酮反应时,则生成三级醇。



【例3-31】 完成下列反应式:



【解 析】 HO⌒⌒OH 与 HBr 发生亲核取代反应生成 Br⌒⌒Br (A), $CH_2(COOEt)_2$与NaOEt作用产生$\bar{C}H(COOEt)_2$,负离子进攻A,生成

$Br—CH_2CH_2CH_2CH(COOEt)_2$,由于NaOEt过量,继续反应生成 ◇(COOEt)(COOEt) ,$LiAlH_4$将其还原成醇 ◇(—OH)(—OH) ,与HBr再一次发生亲核取代反应,生成 ◇(—Br)(—Br) (D),D又重复

上述反应得 COOEt COOEt (E)，E 在碱性条件下水解得 COONa COONa ，酸化后得 COOH COOH ，加热脱羧得 —COOH (F)。

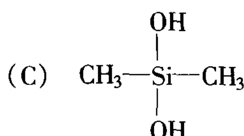
【训练题】

1. 重氮甲烷能与酸性物质反应，如 $RCOOH + CH_2N_2 \longrightarrow RCOOCH_3 + N_2$。下列物质中能与重氮甲烷反应，且生成酯的是　　(　　)

   (A) HCHO　　(B) C_6H_5OH　　(C) HCOOH　　(D) C_6H_5COOH

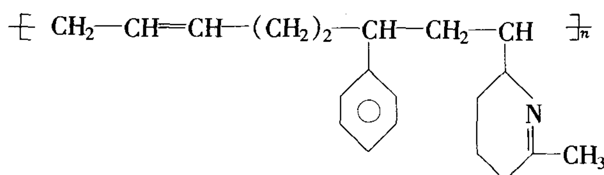
2. 下列物质自身能聚合成高分子化合物的是　　(　　)

   (A) CH_3CH_2COOH　　(B) $CH_3\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$

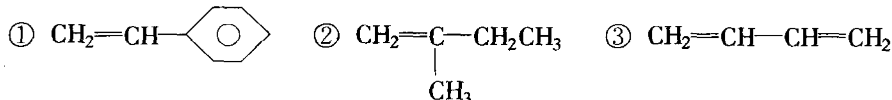
   (C) 

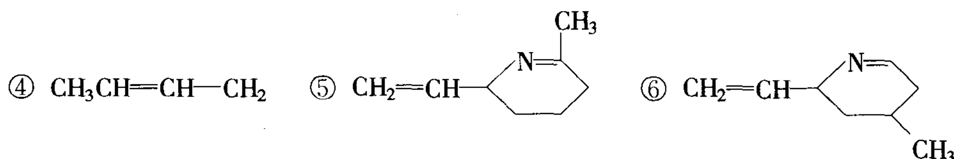
   (D)

3. 新弹性材料丁苯吡橡胶的结构简式为



   其单体可能是以下物质中的某几种：





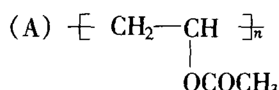
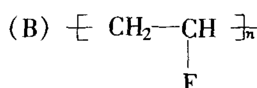
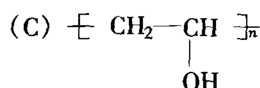
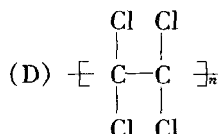
   其中正确的一组是　　(　　)

   (A) ①②③　　(B) ①③⑤　　(C) ②④⑥　　(D) ①③⑥

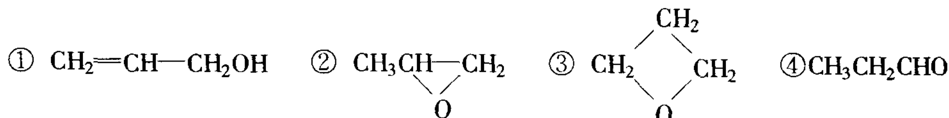
4. 用一种隔膜(只有水分子能自由通过，而直径比水分子大的溶质分子不能通过)把水槽隔成完全相同的甲、乙两室，相同温度下甲室中装入 1% 的尿素溶液，乙室中装入等体积 $a\%$ 的葡萄糖溶液，若两溶液密度近似为 1，且水分子的扩散速度也相同，则 $a\%$ 的近似值是(已知这种扩散速度与单位体积内溶质的粒子数成反比，而与液体的压强成正比)　　(　　)

   (A) 4%　　(B) 3%　　(C) 2%　　(D) 1%

5. 用作食品袋的塑料,要求既经济又无毒,这种塑料的原料通常是 ( )
(A) 涤纶 (B) 锦纶 (C) 聚乙烯 (D) 聚氯乙烯

6. 要为婴儿特制一种尿布——"尿不湿"。这种尿布表面涂有一种既能吸水又能保留水的物质。据你的推测,这种物质的结构可能是 ( )
(A) 
(B) 
(C) 
(D) 

7. 某烃的衍生物分子式可写为$(CH_2)_m(CO_2)_n(H_2O)_n$,当它完全燃烧时,生成的CO_2和消耗的O_2在同温同压下体积为1:1,则m/n为 ( )
(A) 1:1 (B) 2:3 (C) 1:2 (D) 2:1

8. 已知乙酸与乙醇的酯化过程为


$+ H_2O$,当原料C_2H_5OH中的氧原子用^{18}O标记时,则在反应后的平衡体系中,含^{18}O的物质是 ( )
①乙酸 ②乙醇 ③乙酸乙酯 ④水
(A) 只有③ (B) 只有②③ (C) 只有②③④ (D) 全部

9. 1995年诺贝尔化学奖得主是三位研究大气问题的化学家。其中莫里耶与罗兰早在1974年就撰文指出:人造氟氯碳化合物逸至臭氧层中,会造成使紫外线直射地面的"臭氧洞"。据他们研究,能在臭氧层中反复消耗臭氧分子的粒子是 ( )
(A) O原子 (B) O^{2-} (C) Cl原子 (D) ClO原子团

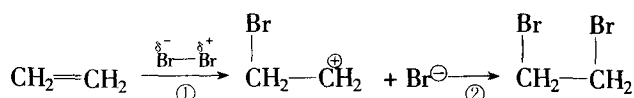
10. 使1-丙醇在不同条件下脱氢,从理论上分析,其脱氢产物可能有 ( )

① $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ ② $CH_3CH{-}CH_2$(与O成三元环) ③ CH_2、CH_2、CH_2与O成四元环 ④CH_3CH_2CHO

⑤CH_3COCH_3
(A) 只有① (B) 只有①④ (C) 全部 (D) 只有①②③④

11. 含氧酸与醇反应生成酯时,是羧酸提供羟基还是醇提供羟基?这一问题曾是20世纪30年代化学界的一大难题。1934年,鲍兰义采用苯甲酸与一种硫醇(R—S—H)进行酯化,结果产物不是硫化氢和普通酯,而是含硫的酯和水。若6 g硫醇M与苯甲酸在一定条件下反应后生成15.2 g含硫的酯,经分析还有1.2 g M剩余,则M的结构简式是 ( )
(A) CH_3SH (B) CH_3CH_2SH (C) $(CH_3)_2CHSH$ (D) $CH_3(CH_2)_2SH$

12．烯烃与卤素的加成反应是一种分步进行的离子反应，例如乙烯与 Br_2 反应分两步进行：



当乙烯和溴水反应时，若再加入 NaCl，则其产物不可能的是（　）

（A）CH_2BrCH_2Br　（B）CH_2BrCH_2Cl　（C）CH_2ClCH_2Cl　（D）CH_2BrCH_2OH

13．常温常压下，下列气态烃与 O_2 的混合气体 8 L，充分燃烧后，将生成物通过浓硫酸，气体体积变为 4 L，则该烃可能是（　）

①CH_4　②C_2H_6　③C_3H_8　④C_2H_4　⑤C_2H_2

（A）③⑤除外　（B）⑤除外　（C）仅①②　（D）仅①③④

14．亚碳化合物的特征是在一个碳原子上带有两个未成对电子，亚碳化合物是具有很高的反应活性的有机化合物。下列属于亚碳化合物的是（　）

（A）CH_3　（B）H_2C_5（线状）　（C）（环状结构）　（D）$CH_2—CH_2$

15．下列物质中，其分子一端亲水，另一端亲油的是（　）

（A）$CH_3\text{-}[CH_2]_{15}SO_3Na$　（B）$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_3$

（C）CCl_4　（D）$CH_3\text{-}[CH_2]_4COOH$

16．燃料电池能使燃料（氢气、煤气、天然气、烃等）和氧气（或空气）发生化学反应，使化学能转变为电能。燃料电池体积小，质量轻，功率大，是正在研究的新型电池之一。如用乙烷为燃料，氧气为氧化剂，电极用多孔镍板，电解质溶液为 30% KOH 溶液组成的一种燃料电池。

（1）有关上述燃料电池的叙述正确的是（　）

（A）通入乙烷的电极为负极　（B）通入氧气的电极为负极

（C）溶液里 K^+ 移向正极　（D）溶液的 pH 不断变大

（2）表示上述燃料电池中反应的电极反应式或离子方程式中，正确的是（　）

（A）通 C_2H_6 的电极的电极反应式：$18OH^- + C_2H_6 - 14e = 2CO_3^{2-} + 12H_2O$

（B）通 O_2 的电极的电极反应式：$O_2 + 2H_2O + 4e = 2OH^-$

（C）电池的总反应式：$C_2H_6 - 14e + 3.5O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$

（D）电池的总反应式：$C_2H_6 + 7O_2 + 8OH^- = 4CO_3^{2-} + 10H_2O$

17．在 120℃，1.01×10^5 Pa 时，1 L C_3H_8 和一定量的氧气混合后点燃，充分作用后生成水和碳的氧化物气体，恢复到原温度和压强后，测得气体体积为 m L，混合气体通过足量碱石灰后，气体体积为 n L，若 $m-n=6$，则原来通入 O_2 的体积为（同温同压）（　）

（A）5.5L　（B）5L　（C）4.5L　（D）4L

18．柯尔贝反应是 $2RCOOK + 2H_2O \xrightarrow{电解} R—R + H_2\uparrow + 2KOH + CO_2\uparrow$（式中 R 代表烃基），下列说法正确的是（　）

（A）含氢元素的产物均在阳极区生成

（B）含氢元素的产物均在阴极区生成

(C) 含碳元素的产物均在阳极区生成

(D) 含碳元素的产物均在阴极区生成

19．由多种饱和链烃组成的不同批号的石油液化气，已知每千克液化气在同温同压下汽化得到相同体积的可燃性气体，下列叙述中，正确的是　（　　）

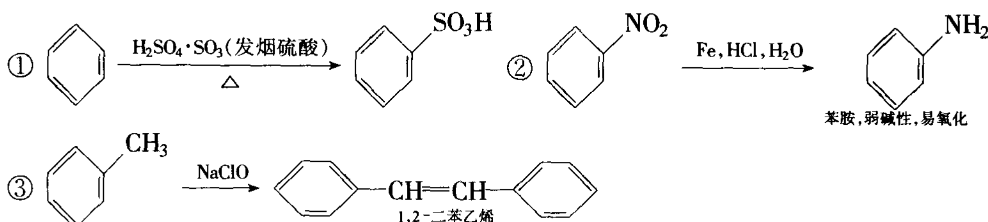
(A) 它们具有相同的碳氢元素质量百分组成

(B) 它们具有相同的气体物质的质量分数

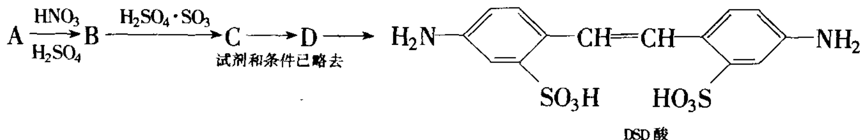
(C) 它们每千克燃烧所需的空气体积不相同

(D) 在相同温度和压强下，它们具有相同的气体密度和液体密度

20．请阅读下列三个反应：

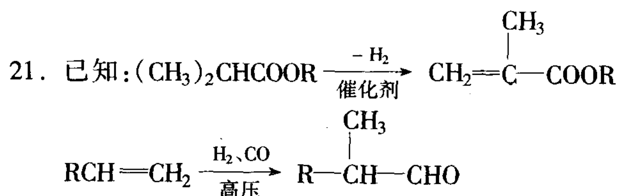


利用这些反应，按以下步骤可从某烃 A 合成一种染料中间体 DSD 酸。

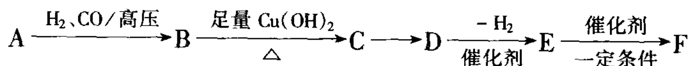


请写出 A、B、C、D 的结构简式。

21．已知：



今有 A、B、C、D、E、F 6 种有机化合物，它们都只含有 C、H、O 3 种元素，这 6 种有机物之间的转化关系为：



其中 A 和 D 的摩尔质量分别为：82 g/mol 和 202 g/mol。A 是无支链的烃；B 可发生银镜反应；C 可被碱中和；D 无酸性；而 F 是高分子化合物，其化学式为$(C_{10}H_{14}O_4)_n$。试回答：

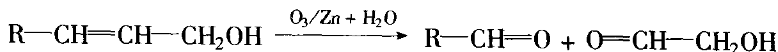
(1) 写出 A、E 的结构简式：A ____________，E ____________。

(2) C ⟶ D 的反应类型是____________，E ⟶ F 的反应类型是____________。

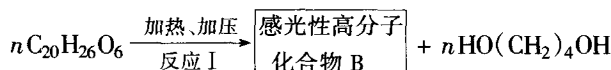
(3) 写出 B 与足量的新制 $Cu(OH)_2$ 碱性悬浊液反应的化学方程式：

____。

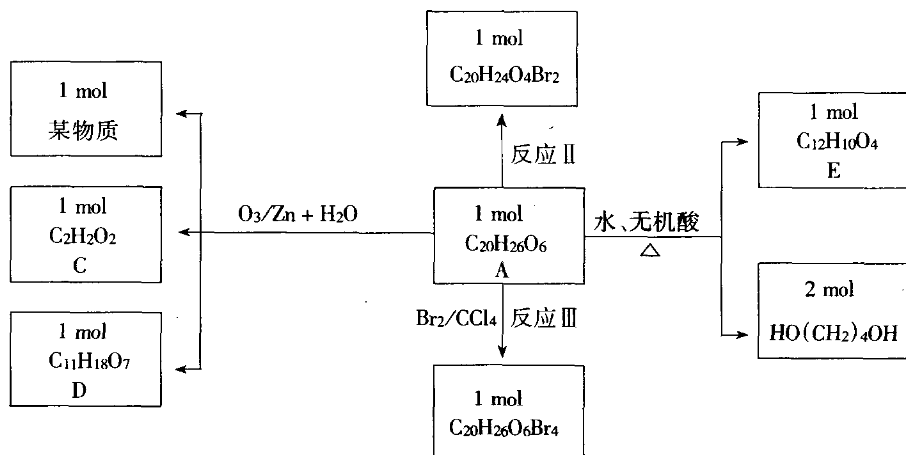
22．已知有机物分子中的烯键可发生臭氧反应。例如：



有机物 A 的分子式是 $C_{20}H_{26}O_6$，它可以在一定条件下发生缩聚反应而合成一种感光性高分子化合物 B，B 在微电子工业上用作光刻胶。



A 的部分性质如下图所示：



试根据上述信息结合所学知识，回答：

(1) 化合物 A、C、E 中，具有酯的结构的是__________。

(2) 写出化合物的结构简式：

C __________，　D __________，

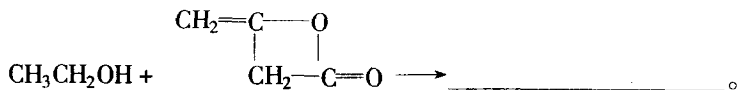
E __________，　B __________。

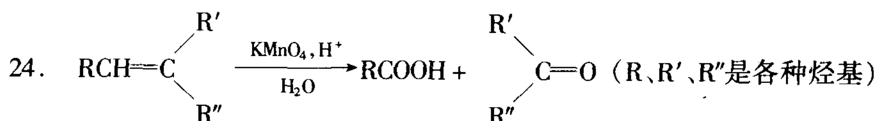
(3) 写出反应类型：

反应Ⅱ__________，反应Ⅲ__________，

(4) 写出反应Ⅱ的化学方程式（有机物要写结构简式，反应条件不用注明）。

23. 有机物中，具有烯醇式的结构不稳定，易转变为含羰基的化合物：$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-OH \longrightarrow -\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\overset{|}{C}=O$。羧酸酯 RCOOR′在一定条件下可与醇 R″OH 发生酯交换：RCOOR′ + HOR″⟶RCOOR″ + R′OH。请据此完成下列反应的化学方程式：

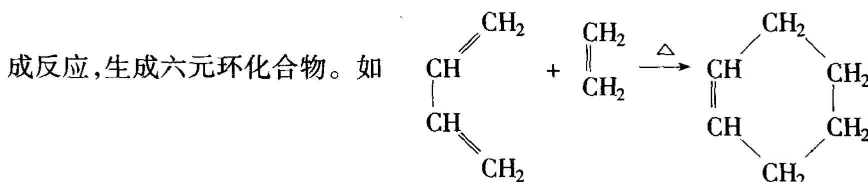


24. 

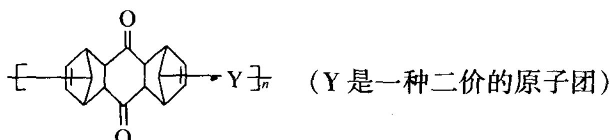
由反应所得之产物，我们可以推测反应物烯烃的结构。今有 A、B、C 三个含有双键的化合物，它们被上述溶液氧化：1 mol A（分子式为 C_8H_{16}）氧化得到 2 mol 酮 D，1 mol B

(分子式为 C_8H_{14})氧化得到 2 mol 酮 E 和 1 mol 二元羧酸。1 mol C(分子式为 C_8H_{14})氧化只得到一种产物,它是一种没有支链的二元羧酸,请据此推断 B、C、D、E 的结构简式:B ________、C ________、D ________、E ________。

25. 含有 >C=C—C=C< 结构的有机物易与含有 >C=C< 键的有机物发生 1,4-环加成反应,生成六元环化合物。如

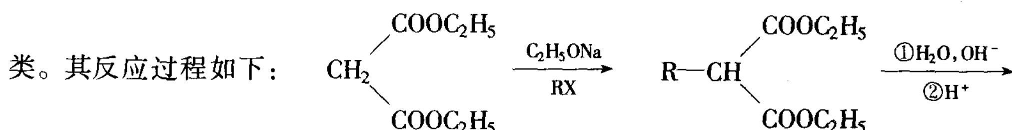


试写出合成下列聚合物的两种单体的结构简式:________、________。



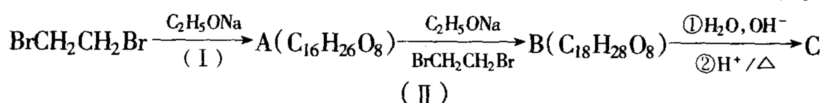
(Y 是一种二价的原子团)

26. 丙二酸二乙酯为市售试剂,实验室常用它来制备羧酸。从结构看,它具有呈酸性的 α-H。在醇钠的作用下与卤代烃反应,在 α 位导入烃基,经水解加热脱羧基,生成酸类。其反应过程如下:



$RCH_2COOH + CO_2\uparrow + 2C_2H_5OH$

(1) 根据以上提示,写出下列合成中 A、B、C 的结构。$CH_2(COOC_2H_5)_2$(过量)+



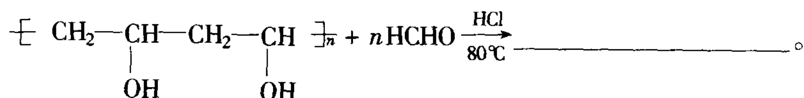
$BrCH_2CH_2Br \xrightarrow[(Ⅰ)]{C_2H_5ONa} A(C_{16}H_{26}O_8) \xrightarrow[BrCH_2CH_2Br]{C_2H_5ONa} B(C_{18}H_{28}O_8) \xrightarrow[②H^+/\triangle]{①H_2O,OH^-} C$

(Ⅱ)

A、B、C 的结构简式:A ____,B ____,C ____。

(2) (Ⅰ)、(Ⅱ)反应均属于____反应。

27. 聚乙烯醇缩甲醛是化学胶水的主要成分,是聚乙烯醇和甲醛在一定条件下进行反应生成的高分子化合物,呈环氧状链,并带支链。试完成反应:



28. CH_3COOH 是一种弱酸,而氯乙酸 $CH_2ClCOOH$ 的酸性强于 CH_3COOH,这是因为—Cl 是一种强吸电子基团,能使—OH 上的氢原子具有更大的活动性;有的基团属于斥电子基团,能减弱—OH 上氢原子的活动性,这些统称为"诱导效应"。

据上述规律,请回答下列问题:

(1) HCOOH 显酸性,而 H_2O 显中性,这是由于在 HCOOH 分子中存在____电子基团,这种基团是____。

(2) CH_3COOH 的酸性弱于 HCOOH,这是由于 CH_3COOH 分子中存在____电子基团,这

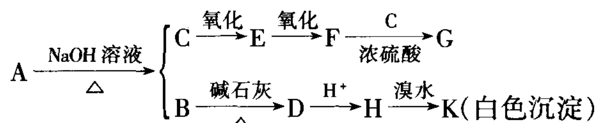
种基团是____。

(3) 苯基属于吸电子基团,故苯甲酸酸性比乙酸____。

(4) 下列酸中酸性最强的是____________。

CF_3COOH　CCl_3COOH　$CHCl_2COOH$　$CH_2ClCOOH$

29. 已知 $RCOONa + NaOH \xrightarrow{\triangle} RH + Na_2CO_3$。现有化合物 A($C_8H_8O_3$)为无色液体,有特殊香味,从 A 出发,可发生图示中的一系列反应。化合物 A 硝化时可生成 2 种一硝基取代物,化合物 H 的分子式为 C_6H_6O,G 能发生银镜反应。



$$A \xrightarrow[\triangle]{NaOH溶液} \begin{cases} C \xrightarrow{氧化} E \xrightarrow{氧化} F \xrightarrow[浓硫酸]{C} G \\ B \xrightarrow[\triangle]{碱石灰} D \xrightarrow{H^+} H \xrightarrow{溴水} K(白色沉淀) \end{cases}$$

(1) 写出下列物质的结构简式:A ____,D ____,E ____,K ____。

(2) 写出 A→B、C + F→、H→K 的化学方程式:

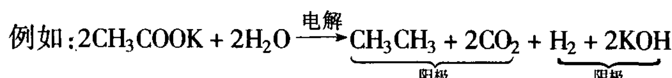
A ⟶ B ____,

C + F→ ____,

H ⟶ K ____。

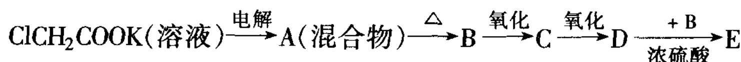
30. 1993 年夏天,美国政府曾诬陷中国"银河号"货轮中载有化学武器中间体硫二甘醇 $S(CH_2CH_2OH)_2$ 与亚硫酰氯,这两种物质是制造化学武器芥子气 $S(CH_2CH_2Cl)_2$ 的重要原料,试写出有关反应的化学方程式____________________。

31. 将羧酸的碱金属盐电解可得到烃类化合物。



例如:$2CH_3COOK + 2H_2O \xrightarrow{电解} \underbrace{CH_3CH_3 + 2CO_2}_{阳极} + \underbrace{H_2 + 2KOH}_{阴极}$

根据下列衍变关系:



$ClCH_2COOK(溶液) \xrightarrow{电解} A(混合物) \xrightarrow{\triangle} B \xrightarrow{氧化} C \xrightarrow{氧化} D \xrightarrow[浓硫酸]{+B} E$

(1) 写出电极反应式:

阳极____________________;　阴极____________________。

(2) 写出下列反应的化学方程式:

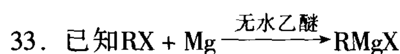
A ⟶ B ____。

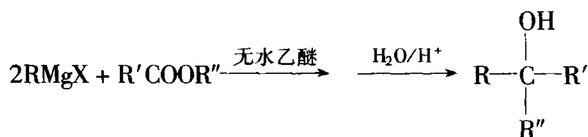
B ⟶ C ____。

(3) D 和 B 在不同条件下反应,会生成 3 种不同的 E,其中属于高分子化合物的 E 为________。

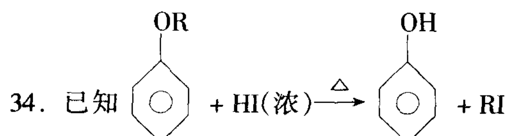
32. 格氏试剂是一种常用的有机合成试剂,通常可以用卤代烃来制备,例如:$CH_3I + Mg \longrightarrow CH_3MgI$。格氏试剂可以与许多有机物反应,例如,它和羰基($>C=O$)发生加成反应。反应中,它组成中的烃基加到羰基的碳原子上,而卤镁基的镁原子加到氧原子上,反应产物经水解后,氧原子上的卤镁基会被水中的羟基取代而生成醇。甲醇经多步反应,其中包括格氏试剂的反应,就可以得到叔丁醇$(CH_3)_3COH$,全部反应过程除了甲醇及其反应产物外不需要添加任何其他有机试剂(使用的有机溶剂不计)。试按

反应步骤逐步写出由甲醇合成叔丁醇的所有反应的化学方程式。(反应箭头左右分别写反应物和有机物,添加的试剂写在箭头上,使用的有机溶剂不作要求)

33. 已知

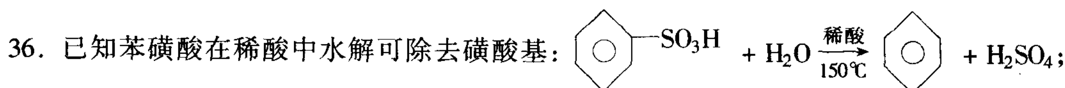


请用乙炔为基本原料合成 3 - 甲基 - 3 - 戊醇。(所用到的有机试剂均由乙炔合成,无机原料自选)

34. 已知

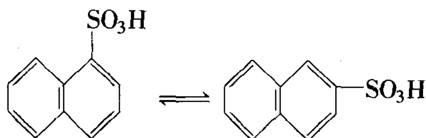
现有一芳香族化合物,分子式为 $C_8H_{10}O_2$(A),A 溶于 NaOH 溶液,不溶于 Na_2CO_3 溶液,与浓 HI 作用后得 $C_8H_6O_2$(B)与 C。C 与 NaOH - H_2O 反应得 D,同时用 $AgNO_3$ 检测有黄色沉淀;C 与 NaOH - C_2H_5OH 作用得 E,将 E 蒸气导入溴水中,溴水立即褪色。B 与 $FeCl_3$ 作用显蓝紫色,在单溴化的条件下,只得到一种一溴取代物。试推断化合物 A、B、C、D、E 的结构简式。

35. 近期发现,不需要外加电源、又能节约水源就能除去废水中的卤代烷(有碍于人类的健康)的方法:把铁放在含卤代烷的废水中,经一段时间后卤代烷"消失"。例如,废水中的一氯乙烷经 15 天后就检测不出来了。目前认为反应中卤代烷(RCH_2X)是氧化剂。试写出反应的离子方程式,并说明(按原子)得失电子的关系。

36. 已知苯磺酸在稀酸中水解可除去磺酸基:

苯酚与浓硫酸易发生磺化反应,生成(结构式:4-羟基-1,3-苯二磺酸,OH、SO_3H、SO_3H)。现以苯、溴、浓硫酸、烧碱、水为原料合成(结构式:邻溴苯酚,OH、Br),试写出各步反应的化学方程式。

37. 萘在 80℃磺化主要得 α - 萘磺酸,160℃磺化主要得 β - 萘磺酸。若将纯的 α - 或 β - 萘磺酸加热到 160℃,则得到组成相同的平衡混合物:



这说明:

(1) 磺化反应是一个____________反应。

(2) α-萘磺酸是反应的____________控制产物。

(3) β-萘磺酸是反应的____________控制产物。

38. 已知 $CH_3CHBrCH_2CH_3 \xrightarrow[\triangle]{NaOH\text{醇溶液}} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_2{=}CHCH_2CH_3$ 其中 $CH_3CH{=}CHCH_3$ 是主要产物。则 $(CH_3)_2CH-\underset{CH_3}{\overset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$ 在相同条件下发生类似反应,所得各种有机物的量由多到少的顺序是__________________________。

39. A、B、C 三个芳烃,分子式均为 C_9H_{12}。将它们氧化,A 得一元羧酸,B 得二元羧酸,C 得三元羧酸。若将它们硝化,则所得的硝基化合物种类为:A 得三种,B 得二种,C 得一种(包括主、次产物)。据此,回答下列问题:

(1) 写出 A、B、C 三种化合物的可能结构。

(2) 标明 A 的三种一硝基化合物中哪个是次要产物。

40. 已知:①$-CH_2CH_3$、$-OH$、$-Cl$ 等取代苯环上氢后的取代反应容易发生在这类取代基的邻位或对位;而$-NO_2$、$-SO_3H$、$-COOH$ 等取代苯环上氢后的取代反应容易发生在这类取代基的间位。通常把这些取代基称为定位基。

②卤代烃与苯可发生如下反应:$R-X + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-R + HX$

但苯环上有间位定位基时,该反应不易发生。

③苯的同系物可发生如下氧化反应:$C_6H_5-R \xrightarrow{KMnO_4} C_6H_5-COOH$

根据以上信息,选用苯和乙醇及必要的无机物(自选)合成间硝基苯甲酸,按合成顺序写出有关反应的化学方程式。

41. 磺酸型阳离子交换树脂是由交联的聚苯乙烯磺化而得,磺酸基为强酸性,其 H^+ 可以与水中的阳离子发生交换作用而除去水中的阳离子。

(1) 交联的聚苯乙烯中高分子链之间由某种结构以化学键相联,请你选择一种合适的化合物与苯乙烯共聚合(不需溶剂),以得到交联的聚苯乙烯,这种化合物是____。

(2) 不同用途要求交联的程度不同,如何控制交联的程度?

(3) 用离子交换树脂可以制备纯水(去离子水)。自来水与磺酸型离子交换树脂交换后显______(酸性、碱性、中性),原因是________________。

(4) 与此类似,季铵碱($-NR_3OH$)型离子交换树脂可以交换水中的阴离子。中性的自来水经交换除去阴、阳离子后显____性,原因是________________。

42. 在分子结构 $a-\underset{x}{\overset{b}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-y$ 中,当 a、b、x、y 为彼此互不相同的原子或原子团时,称此分子为手性分子,中心碳原子为手性碳原子,在特殊的光学仪器中,常表现出旋光性。现

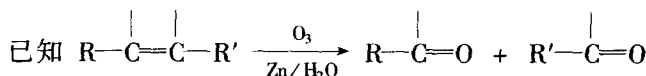
有旋光性的物质 A(分子式 $C_{10}H_{12}O_3$),能溶于稀碱溶液,且能发生碘仿反应(有机分析中碘仿反应常用于鉴别—$COCH_3$ 或—$CHOHCH_3$ 原子团的存在)。鉴定过程表述如下:

A —强热(脱水)→ B(无旋光性,溶于稀碱溶液)

B —O_3 / Zn/H_2O→ C + D

碘仿反应 ← C

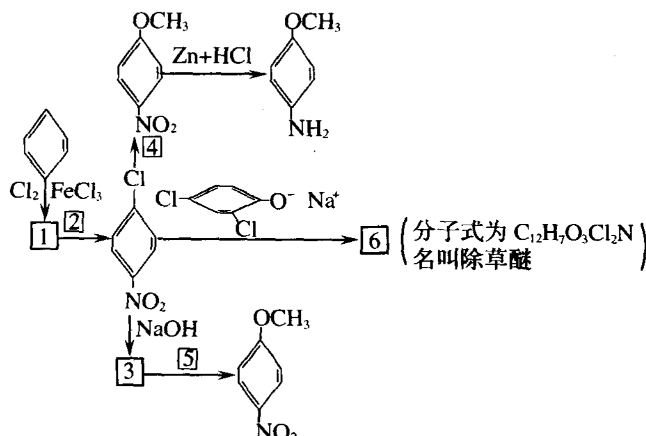
D —△(脱CO_2)→ E(分子式C_7H_6O) —$KMnO_4$、H^+→ 苯甲酸(COOH)

已知 

(1) 写出结构简式:A __________,B __________,C __________,D __________。

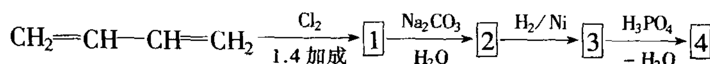
(2) D→E 反应的化学方程式:________________________________。

43. 请写出 1~6 的产物或试剂的分子式。



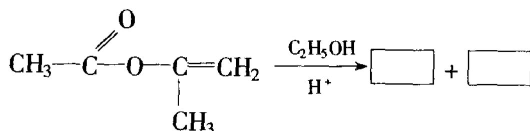
1.________,2.________,3.________,4.________,5.________,6.________。

44. 请写出 1~4 的产物。



1.________,2.________,3.________,4.________。

45. 写出下面反应的产物。



46. 在有机物分子中,只要有 1 个(或几个)碳原子连接 4 个互不相同的原子或原子团,这种物质就会具有光学活性。

(1) 有机物 A 的分子式为 C_5H_9Cl,它能和 H_2 发生下面的变化:

A(有光学活性)$\xrightarrow{H_2}$B(无光学活性),那么,A 的结构简式是________________。

(2) A 在一定条件下会发生消去反应(指从分子中脱去 1 分子 HCl)生成有机物 C。已知:C 的分子中所有碳原子都连有氢原子,用 1 mol C 和 1 mol Br_2 发生加成时,产物有多种可能。请分别写出 C 和等物质的量的溴加成产物的可能结构,并在后面注明"有"或"无"光学活性。

①______,(______光学活性)。②______,(______光学活性)。

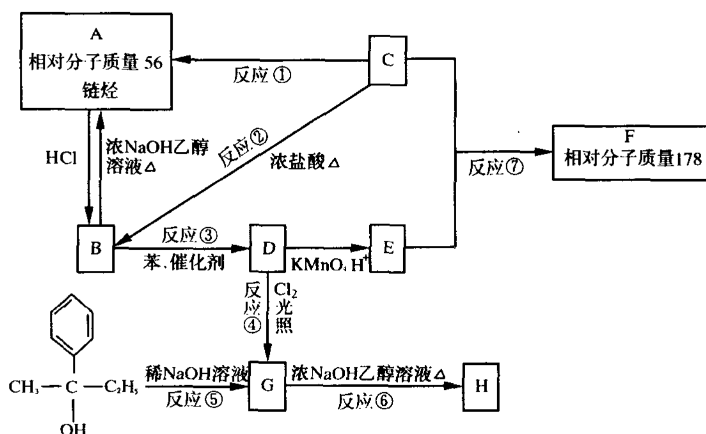
③______,(______光学活性)。

(3) 已知 C 还能在一定反应条件下与乙烯发生下面所示的变化。

D 的结构简式是______。

合成 E 的反应的化学方程式是(不用注明反应条件)____________。

47. 根据以下转化关系(所有无机产物均已略去),试回答下列问题:

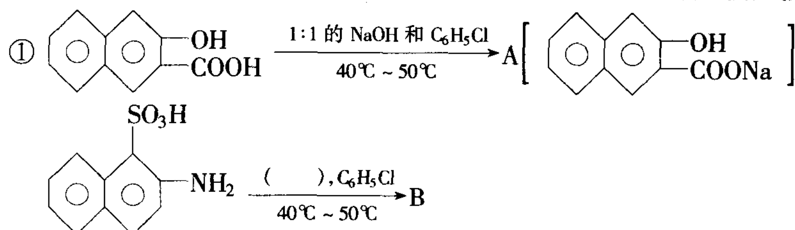


(1) 反应①的反应条件是________,①~⑦的 7 个反应中,属于取代反应的有(填编号)____________________。

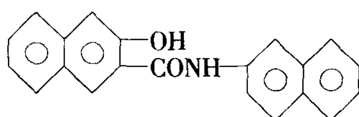
(2) 写出指定物质的结构简式:C ______________,F ______________。

(3) 写出反应③的化学方程式:________________________________。

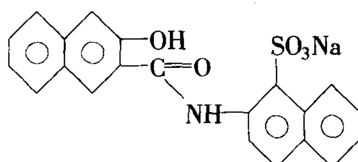
48. 冰染料色酚(AS—SW)用于棉麻纤维的染色和印花,工业合成路线如下:



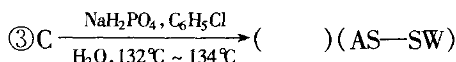
②(　　)A + (　　)B + (　　)PCl_3 $\xrightarrow[45℃\sim100℃]{C_6H_5Cl}$ (　　)C + (　　)NaCl + (　　)H_3PO_3



（AS—SW 结构式）



（②式中 C 的结构式）

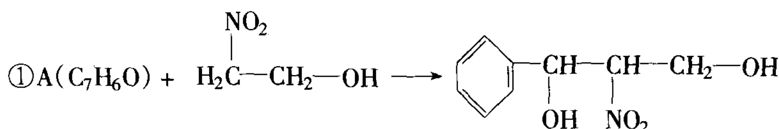


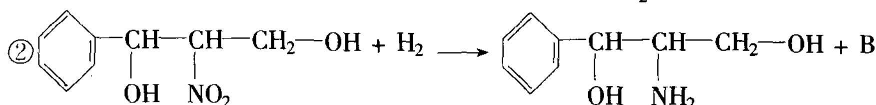
（1）合成 B 的化学方程式为________________。

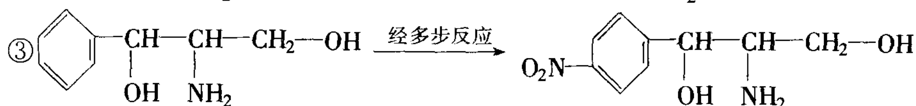
（2）在合成 C 的②中各物质计量数分别为________________。

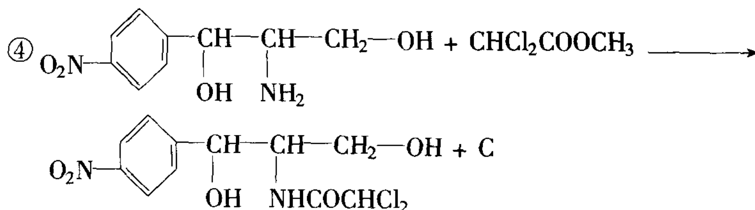
（3）③合成 AS—SW 的化学方程式为________________。

49．第一个人工合成的抗菌素——氯霉素合成步骤如下（方程式未配平）：









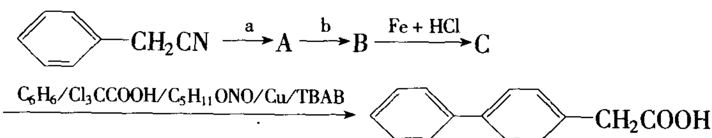
回答下列问题：

（1）A 的结构简式是________，B 的分子式是________，C 的名称是________。

（2）反应①的类型是________，反应④的类型是________（填加成、消去或取代）。

（3）氯霉素能否发生水解反应？________。原因是________________。

50．联苯乙酸具有强消炎镇痛作用和良好的透皮性能，对治疗关节疾病和肌肉疼痛具有速效、高效和安全等特点。以苯乙腈为起始原料经四步反应可合成联苯乙酸，反应总收率为 33.7%。合成路线如下：

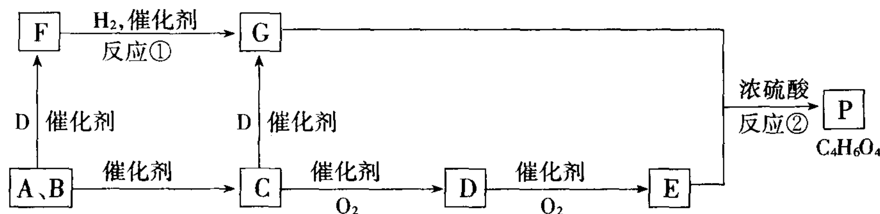


（1）确定合理的无机试剂 a。

（2）写出中间产物 A、B、C 的结构简式

51．我国是世界上耗煤量最大的国家，为了减少燃烧煤造成的污染，要把煤转化为清洁燃

料,转化方法是将煤气化和液化。煤的气化和液化是先用水蒸气和灼热焦炭反应,生成 A 和 B 的混合气体,然后用它们合成多种有机物。下图是某物质的合成路线。其中 D 是一种常温下有刺激性气味的气体,是家庭装修常见污染物。A 与 B 按物质的量的 1:2 反应可生成 C,等物质的量的 A、B、D 反应可生成 F,P 的分子式是 $C_4H_6O_4$。



(1) 写出分子式:A ____________,B ____________;

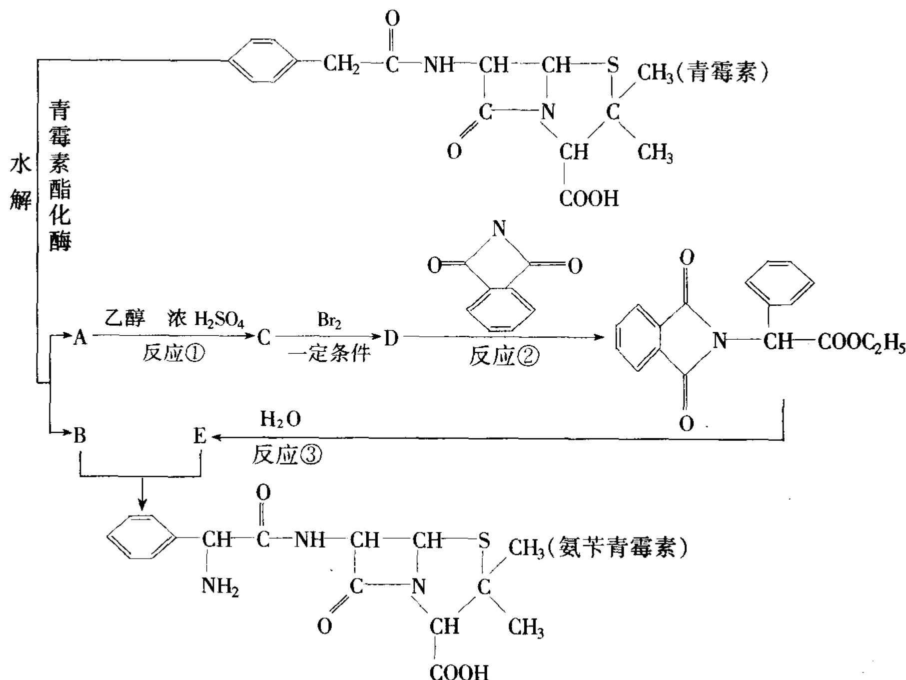
(2) 写出结构式:C ____________,D ____________,F ____________,其中用做液体燃料的是____________。

(3) 指出反应类型:①____________,②____________。

(4) 写出化学方程式 F ⟶ G ____________。

E 跟过量的 G 在浓硫酸存在下加热反应的化学方程式____________。

52. 青霉素($C_{16}H_{18}N_2O_4S$)是人们经常使用的一种抗生素,它是由青霉菌分泌的,但野生的青霉菌分泌青霉素的量很少,远不能满足要求。后经多次对青霉菌进行 X 射线、紫外线照射等处理,使青霉素的产量大大提高。但是,经过多年的使用,使得不少病原菌对青霉素产生了抗药性。为此,科学家又研制了一种新的青霉素(氨苄青霉素来代替青霉素。下图是由青霉素制取氨苄青霉素的合成路线。



已知有机物分子中和—CO—相连的碳原子称为σ碳原子,其上面连的氢原子称为σ氢原子,在一定条件下,σ氢原子易被取代。请回答:

(1) 写出 B、E 的结构简式。

(2) 指出反应①、②的反应类型:①__________,②__________。

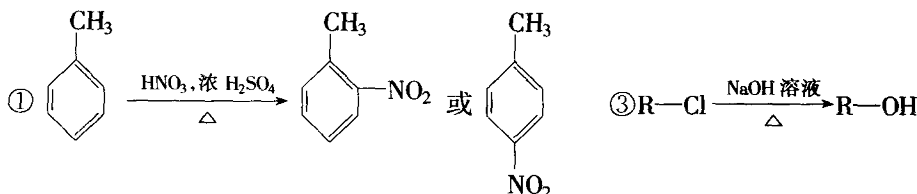
(3) 写出下列编号的化学方程式:①__________,③__________。

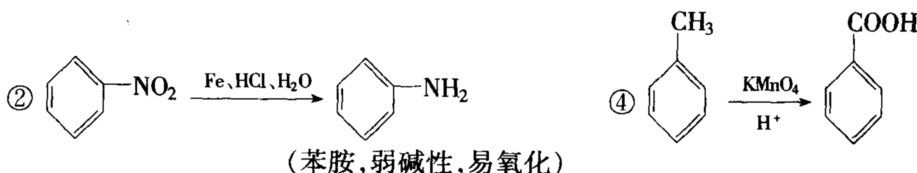
(4) 反应③的产物中不可能有的是 ( )

(A) σ-氨基苯乙酸　　(B) 乙醇

(C) 苯乙酸　　(D) 邻苯二甲酸

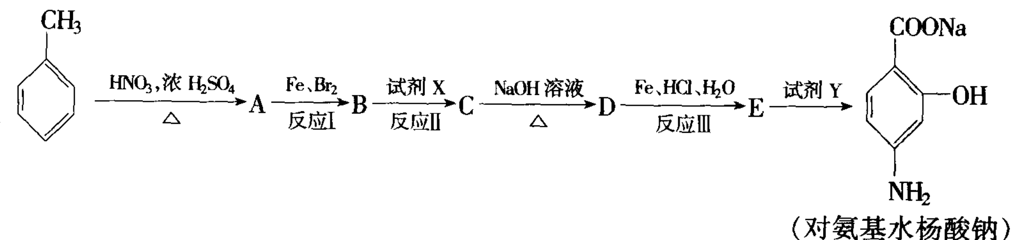
53. 据报道,目前我国结核病的发病率有抬头的趋势。抑制结核杆菌的药物除雷米封外,PAS—Na(对氨基水杨酸钠)也是其中一种。它与雷米封同时服用,可以产生协同作用。已知:





(苯胺,弱碱性,易氧化)

下面是 PAS—Na 的一种合成路线:



(对氨基水杨酸钠)

请按要求回答下列问题:

(1) 写出下列反应的化学方程式并配平:

$C_6H_5—CH_3 \longrightarrow$ A:____________________;

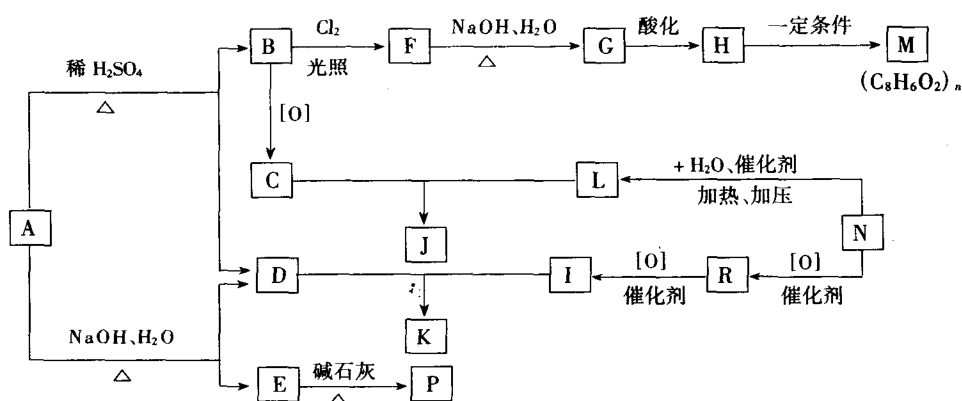
A $\longrightarrow$ B:____________________。

(2) 写出下列物质的结构简式:C __________,D __________。

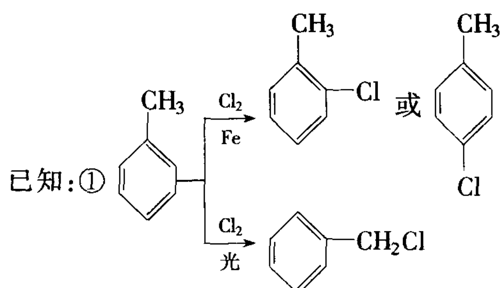
(3) 指出反应类型:Ⅰ __________,Ⅱ __________,Ⅲ __________。

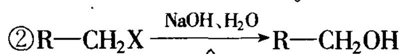
(4) 所加试剂名称:X __________,Y __________。

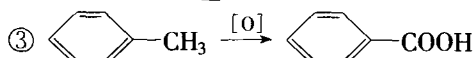
54. 有机物 A 的结构简式为 $CH_3—C_6H_4—COO—CH_2—C_6H_4—CH_2OH$,从 A 出发,可发生图示中的一系列反应。其中 M 属于高分子化合物,J 和 K 互为同分异构体,N 的产量可作为衡量一个国家石油化工发展水平的标志。



已知：①







④甲醛分子中 4 个原子共平面。

(1) 写出下列反应的化学方程式(注明反应条件并配平)：

H ⟶ M ________________________，D + I ⟶ K ________________________。

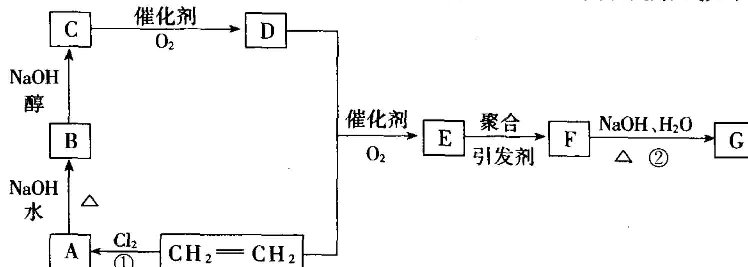
(2) 写出下列物质的结构简式：

J ________________________，P ________________________。

(3) 与 B 互为同分异构体，属于酯类且含有苯环的化合物有________种。

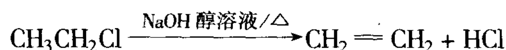
(4) C 分子中处于同一平面的原子最多可有________个。

55．以石油产品乙烯为起始原料进行合成高分子化合物 F 和 G，合成路线如图所示：



已知 E 的分子式为 $C_4H_6O_2$，F 的分子式为 $(C_4H_6O_2)_n$(俗称“乳胶”的主要成分)，G 的

分子式为$(C_2H_4O)_n$(可用于制化学浆糊),$2CH_2=CH_2+2CH_3COOH+O_2 \xrightarrow{催化剂} 2C_4H_6O_2$(醋酸乙烯酯)$+2H_2O$,卤代烃(R—X)能发生消去反应和水解反应,例如:



$CH_3CH_2Cl \xrightarrow{NaOH\ 醇溶液/\triangle} CH_2=CH_2+HCl$

$CH_3CH_2Cl+H_2O \xrightarrow{NaOH\ 水溶液/\triangle} CH_3CH_2OH+HCl$

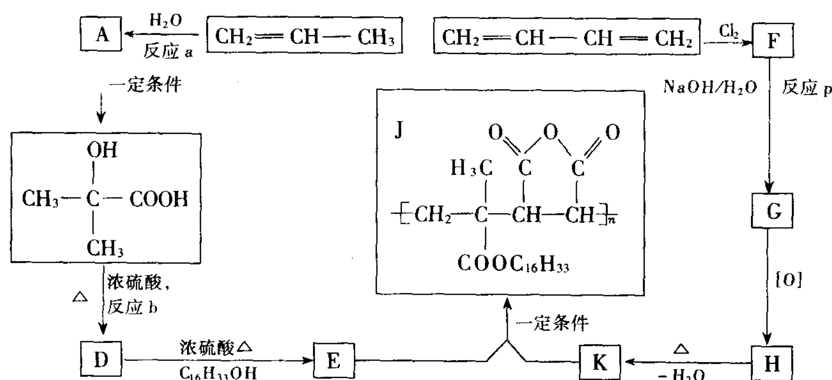
又知与 >C=C(OH)< 结构相似的有机物不稳定,发生分子重排生成 —C(H)—C(=O)— 。

(1) 写出结构简式:E ________,F ________。

(2) 写出反应类型:① ________,② ________。

(3) 写出化学方程式:A ⟶ B ________,B ⟶ C ________。

56. 为扩大现有资源的使用效率,在一些油品中加入降凝剂 J,以降低其凝固点,扩大燃料油品的使用范围。J 是一种高分子聚合物,它的合成路线可以设计如下,其中 A 的氧化产物不发生银镜反应:



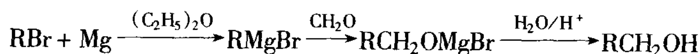
试写出:

(1) 反应类型:a ________,b ________,p ________。

(2) 结构简式:F ________,H ________。

(3) 化学方程式:D ⟶ E ________,E + K ⟶ J ________。

57. 已知①卤代烃(或 C₆H₅—Br 可以和金属反应生成烃基金属有机化合物。后者又能与含羰基化合物反应生成醇:



$RBr+Mg \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} RMgBr \xrightarrow{CH_2O} RCH_2OMgBr \xrightarrow{H_2O/H^+} RCH_2OH$

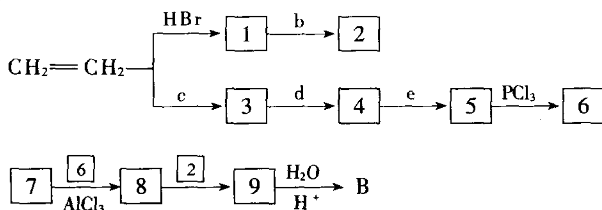
②有机酸和 PCl_3 反应可以得到羧酸的衍生物酰卤:R—C(=O)—OH $\xrightarrow{PCl_3}$ R—C(=O)—Cl

③苯在 $AlCl_3$ 催化下能与卤代烃作用生成烃基苯:C₆H₆ $\xrightarrow[AlCl_3]{RCl}$ C₆H₅—R

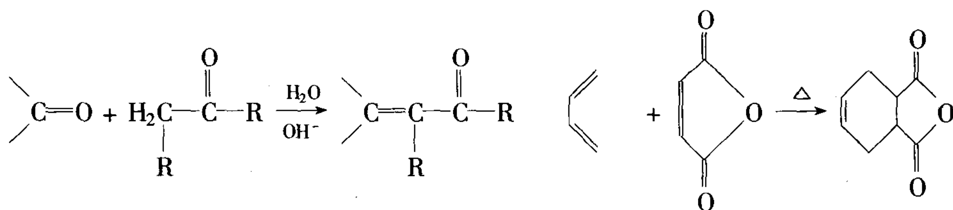
有机物 A、B 化学式均为 $C_{10}H_{14}O$,与钠反应放出氢气并均可经上述反应合成,但却又

不能从羰基化合物直接加氢还原得到。A 与硫酸共热可得到 C 和 C′，而 B 得到 D 和 D′。C、D 分子中所有碳原子均可共处于同一平面上，而 C′和 D′却不可。请以最基础的石油产品（乙烯、丙烯、丙烷、苯等）并任选无机试剂为原料依下列路线合成 B，并给出 A、B、C′、D 的结构简式及下述方框中 2、4、6、8、9 物质的结构简式。

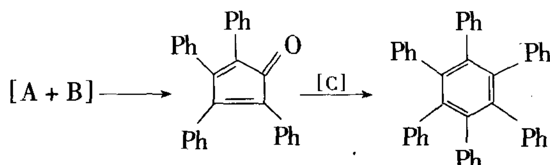
合成 B 的路线：



58. 醛酮可与具有 α－H 的酮在碱催化下发生缩合反应生成 α,β－不饱和酮。双烯体（共轭双烯）和亲双烯体（具有双键或叁键的化合物）在加热条件下反应，生成六元环化合物。这个反应叫做狄尔斯－阿尔德反应。

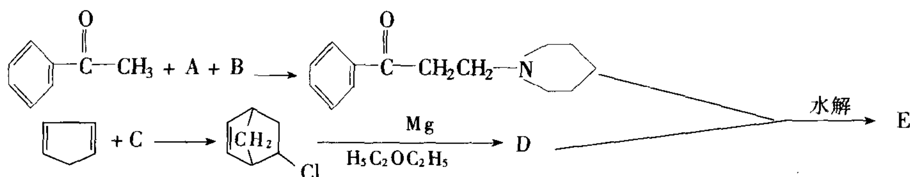


利用上述反应成功地合成了六苯基苯：



请写出 A、B、C 的结构式。

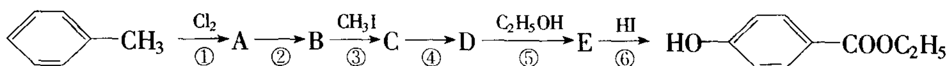
59. 抗痉挛药物 E 的合成如下：



（1）写出 A、B、C、D、E 的结构式。

（2）试指出 E 有多少种立体异构。

60. 工业上用甲苯生产对－羟基苯甲酸乙酯（ HO—⟨苯环⟩—$COOC_2H_5$ ），生产过程如下：



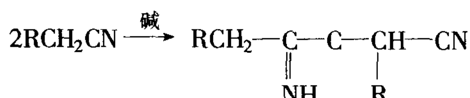
(1) 写出有机物 A、B、C、D、E 的结构简式。

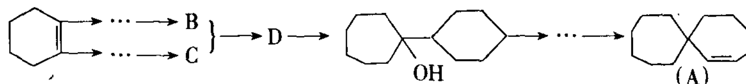
(2) 反应④属于________,反应⑤属于________。

(3) 反应③和⑥的目的是________________________。

(4) 写出反应⑥的方程式________________________。

61. 具有活泼 α - H 的腈分子,在碱(如 EtONa)的催化下,可发生下列缩合反应(TharPe 反应):



用  为惟一有机材料(无机原料可任选),通过下列途径可以合成化合物 A。

(1) 写出 B、C 的结构式:B ____________,C ____________。

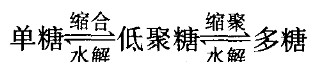
(2) 写出上述合成路线的所有反应式。

(3) 给 A 命名。

第四节 有机天然产物

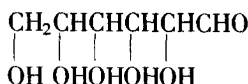
一、糖类

糖是一类多羟基醛或酮以及能水解生成醛或酮的物质(严格说来,大多数糖以半缩醛的环状结构形式存在),其相互关系是:



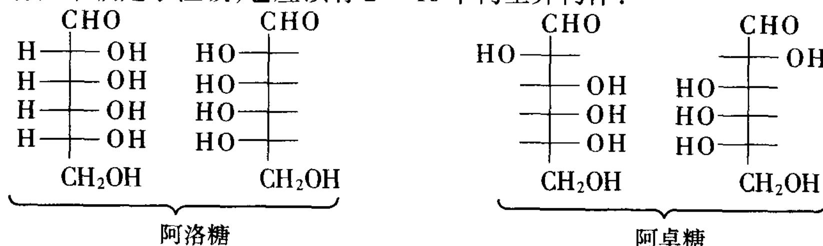
1. 葡萄糖

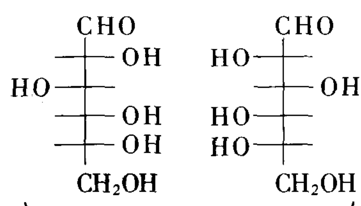
葡萄糖是分子式为 $C_6H_{12}O_6$ 的化合物,有五个羟基,一个醛基

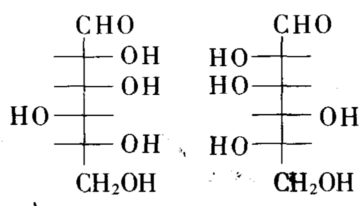


2,3,4,5,6 - 五羟基己醛

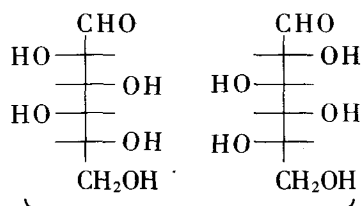
其中有四个碳是手性碳,它应该有 $2^4 = 16$ 个构型异构体:

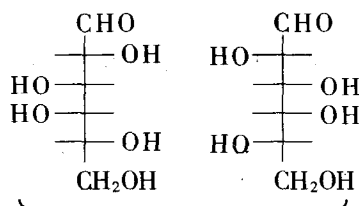




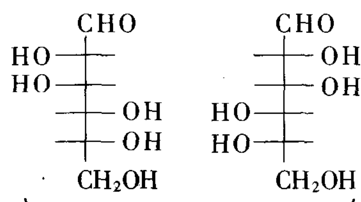


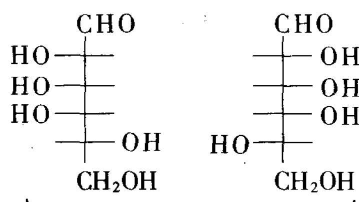
葡萄糖　　　　古洛糖





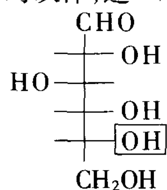
艾杜糖　　　　半乳糖



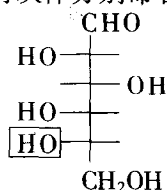


甘露糖　　　　塔罗糖

葡萄糖只是其中的一对对映体，这一对葡萄糖对映体分别命名为：



D(+) - 葡萄糖

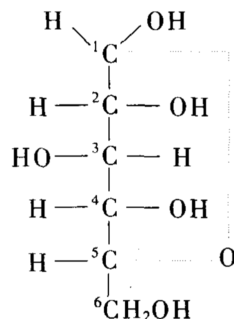


L(-) - 葡萄糖

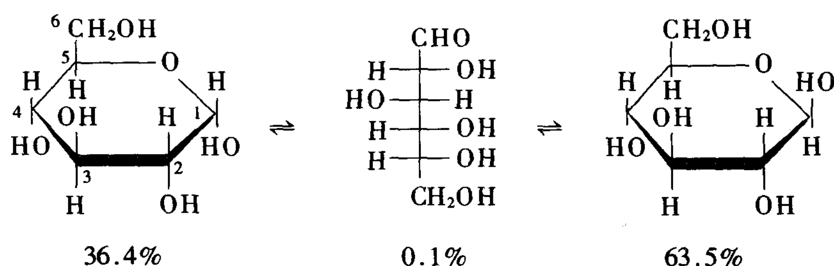
D 和 L 的差异在于离—CHO 最远的一个手性碳原子上的羟基(方框中的羟基)在右边的称为 D，在左边的称为 L。以上八对对映体中，都是一个 D 型、一个 L 型的。

D(+) - 葡萄糖又名右旋糖，广泛存在于生物界，比旋光度为 + 52.7°，水溶性极大，甜度为蔗糖的 74%。

D(+) - 葡萄糖中的醛基与 5 位碳上的羟基，形成分子内半缩醛结构，是吡喃型的六元环状结构：

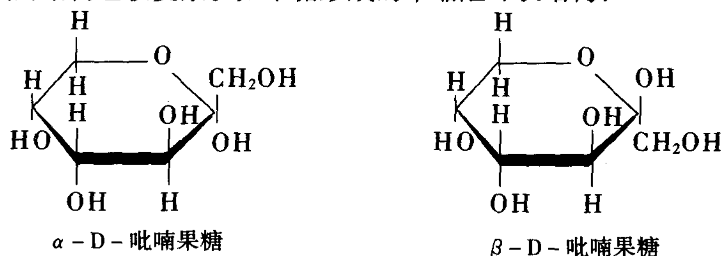


水溶液中存在如下平衡：

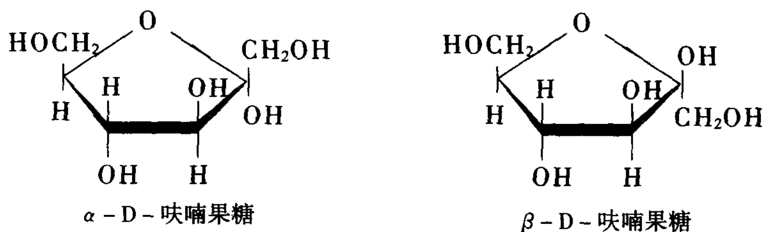


36.4%　　　　0.1%　　　　63.5%

其他糖类物质的结构也较复杂。如果糖形成的半缩醛环状结构：

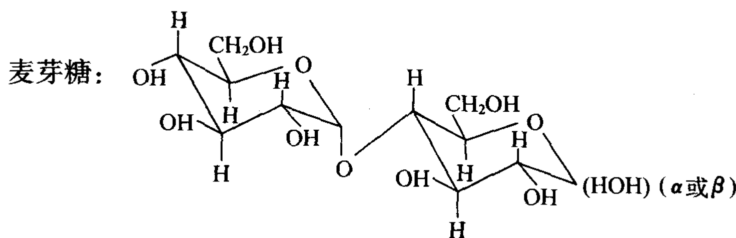


α－D－吡喃果糖　　　　β－D－吡喃果糖

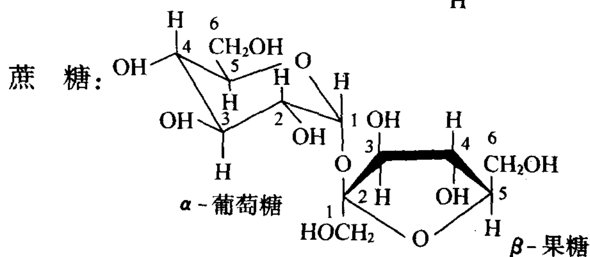


α－D－呋喃果糖　　　　β－D－呋喃果糖

麦芽糖：



蔗　糖：

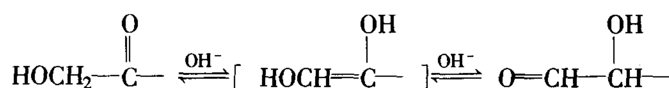


α－葡萄糖　　β－果糖

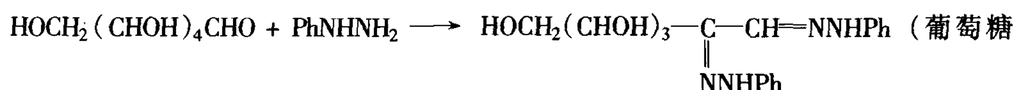
2. 糖类性质

最重要的单糖是葡萄糖，它的性质基本上与醛基及羟基的性质类似，列举如下：

(1) 银镜反应。此反应在理论上仅有醛糖发生，但实际上酮糖也能发生此反应。这是由于在碱性介质中酮糖与醛糖可发生重排而相互转变：



(2) 与苯肼反应

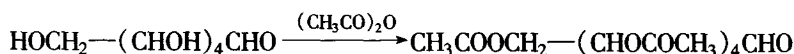


(葡萄糖脎),产物为黄色晶体,不同的糖脎晶形不同。这可用于鉴别糖的种类。

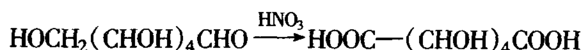
(3) 与高碘酸反应

$HOCH_2(CHOH)_4CHO \xrightarrow{HIO_4} 6HCOOH$。对未知结构的糖,可根据生成的甲酸分子数判断其所含碳原子数及羟基的位置。

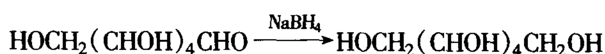
(4) 羟基的乙酰化



(5) 与 HNO_3 反应

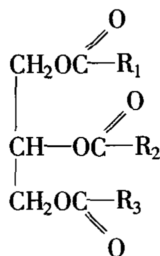


(6) 还原反应



二、油脂

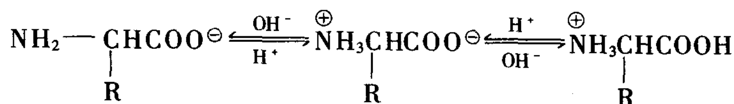
油脂是自然界中存在的脂肪酸甘油酯的总称。结构如下:



不同来源的油脂,$R_1R_2R_3$ 可以各不相同,$R_1C(=O)-$,$R_2C(=O)-$,$R_3C(=O)-$ 代表饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸的酰基,它们的碳原子数通常是偶数。

三、氨基酸和蛋白质

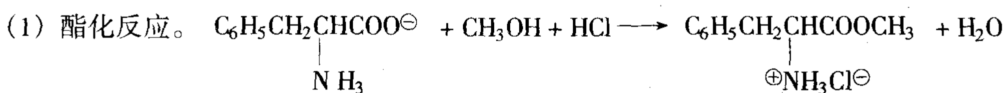
氨基酸具有两性,在水溶液中存在如下平衡:



由于存在偶极离子,故氨基酸不溶于有机溶剂,易溶于水,熔点与沸点也较高。当氨基酸

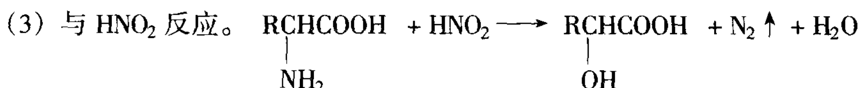
水溶液到达等电点($PI=\frac{PK_1+PK_2}{2}$)时,其溶解度最小。重要的反应有:

(1) 酯化反应。

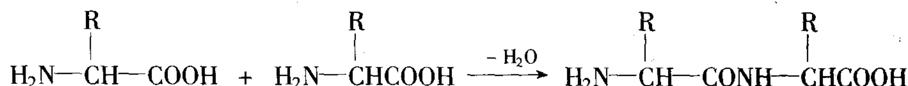


(2) 酰基化反应。$NH_2CH_2COOH + C_6H_5COCl \longrightarrow C_6H_5CONHCH_2COOH + HCl$

(3) 与 HNO_2 反应。



(4) 缩合反应。形成多肽(若是缩聚,则形成蛋白质):



(5) α - 氨基酸与水合茚三酮反应生成紫色的化合物,可用于检验。

【例 3-32】 某厂利用一种天然产物进行发酵,发现其发酵液中含有 U、W、V、X 等多种化合物。已知:①U 和 W 都能发生银镜反应,而 U 是一种单糖;②V 是一种单官能团化合物,其碳原子数与 X 相同,V 在浓 H_2SO_4 作用下,经加热得到 Y,Y 可以使溴水褪色;③V 经缓和氧化可生成 W;④V 和 X 在少量浓硫酸作用下加热可以得到 Z;⑤X 的组成为 C:40%,H:6.7%,O:53.3%,X 中含有一个羧基,0.45 g X 与 25 mL 0.20 mol/L 的 NaOH 溶液能完全反应,X 也可和乙酸起酯化反应。据上述条件,试回答:

(1) 符合 U 的一种可能的单糖的结构简式为________。

(2) X 的分子式是____,其所有可能的结构简式为________。

(3) V、W、Y、Z 的可能结构简式________。

【解析】 解此题的关键是先确定 X 的结构,由题意知,X 的相对分子质量为 $0.45/(0.0025\times0.2)=90$,X 的最简式为 CH_2O,因而 X 的分子式为 $C_3H_6O_3$,其结构可能为 $CH_3CH(OH)COOH$ 或 $HOCH_2COOH$ (X 中既含羧基又含羟基),而后依次可得 V 为 $CH_3CH_2CH_2OH$,Y 为 $CH_3CH{=}CH_2$,W 为 CH_3CH_2CHO,Z 为 $CH_3CH(OH)COOCH_2CH_2CH_3$ 或 $HOCH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_3$,至于 U,应是一种常见的还原性单糖,如葡萄糖。

【例 3-33】 测定污水的生物需氧量(BOD)的步骤是:取一定体积的污水与一定体积且一定含氧量的 NaCl 标准溶液混合。在 20℃下,密闭保存 5 天后测定混合体系消耗掉的 O_2 量,即一定体积中的 BOD。已知 20℃时,常压下 O_2 在纯水中的溶解度为 0.0092 g/L,鱼在含氧量 <0.004 g/L 的水中不能生存。经测定,某污水中含 0.001% 的有机物(以 $C_6H_{10}O_5$ 表示,摩尔质量为 162 g/mol),则鱼类在该种水里能否生存,试通过计算回答。

【解析】 污水中的有机物以葡萄糖单元 $C_6H_{10}O_5$ 来衡量,耗氧量则以反应:$C_6H_{10}O_5 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 5H_2O$ 来计算即可。设有 1L 污水,应含有有机物 $0.001\%\times10^3=0.010$ g,消耗 O_2 量为 $\frac{32\times6\times0.010}{162}=0.012$(g),其消耗量已超过 1L 水中 O_2 的溶解量,故鱼类不能

生存。

【例 3-34】 将甘氨酸和丙氨酸混合后生成各种三肽，其可能的连结方式有 (　　)

(A) 2 种　　(B) 4 种　　(C) 6 种　　(D) 8 种

【解析】 此处由两种氨基酸通过缩合形成三肽，则必是三分子氨基酸相互反应而形成的。一个特定的肽或蛋白质，氨基酸的排列是有特定顺序的，而现在是把两种氨基酸混在一起，则有以下排列情况：甘—甘—甘，丙—丙—丙，甘—丙—甘，丙—甘—丙，甘—丙—丙，甘—甘—丙。初看只有 6 种方式，事实上甘—丙—丙与甘—甘—丙又各有两种连结方式，如甘—甘—丙：$H_2NCH_2—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—NH—CH_2COONH\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCOOH$ 与

$HOOC—CH_2NH—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—CH_2NH—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H—NH_2$　因此该题答案为 D。(严格地说，在无任何限制的情况下相互结合，形成环状的三肽也无不可，这样答案就不再是 8 种了)

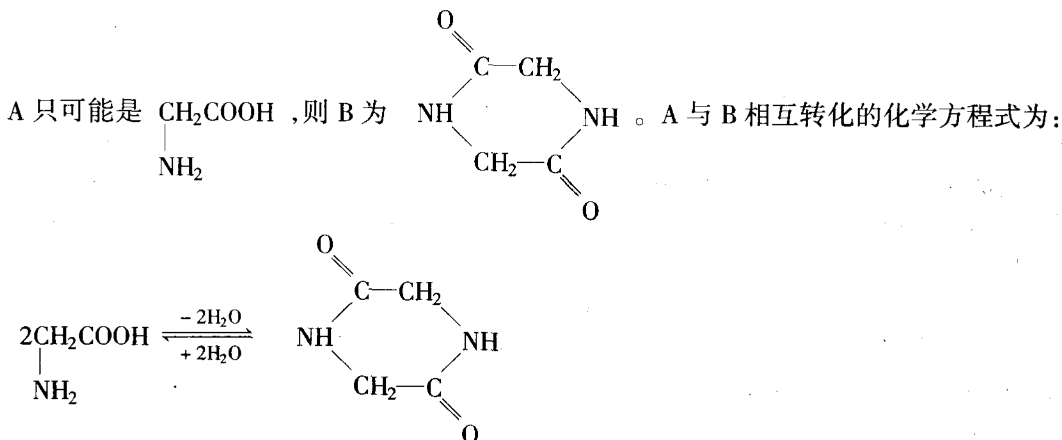
【例 3-35】 化合物 A 是蛋白质经酸性水解得到的产物之一，是一种白色晶体，其水溶液能够导电，而且在不同的 pH 下，有时向阳极移动，有时向阴极移动。A 没有光学活性，加热 A，得到一种相对分子质量为 114 的固体 B，B 很容易经简单的化学处理变成 A。

(1) 写出 A 的结构式。

(2) 写出 B 的结构式。

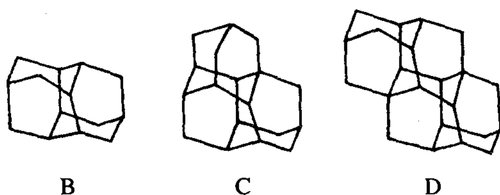
(3) 写出 A 和 B 相互转化的化学方程式。

【解析】 由题意知，A 是蛋白质的水解产物之一，则必为氨基酸，其水溶液的导电性质也证实了这一点(氨基酸中存在偶极离子)。B 是 A 受热脱水后的产物，则 $M_A \leqslant \frac{114+18\times 2}{2}=75$，氨基酸中相对分子质量最小的是甘氨酸，相对分子质量恰好为 75，因此



【例 3-36】 1932 年，捷克人 Landa 等从南摩拉维亚油田的石油分馏物中发现一种烷(A)，次年借 X 射线技术证实其结构。竟是一个叫 Lukes 的人早就预言过的。后来 A 被大量合成，并发现它的胺类衍生物具有抗病毒、抗震颤的药物活性，开发为常用药。下图给出三种已经合成的以 A 为基本结构单元“模块”的较复杂的笼状烷。

(1) 请根据这些图形,画出 A 的结构,并给出 A 的分子式。



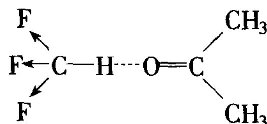
(2) 图中 B、C、D 三种分子是否与 A 属于一个同系列中的 4 个同系物? 为什么?

(3) 如果在 D 上继续增加一块 A"模块",得到 E,给出 E 的分子式。E 有无异构体? 若有,给出异构体的数目,并说明你的理由,也可以通过作图来说明。

【解析】 此题是对学生的空间想像力及演绎推理能力的考查。首先,应紧紧抓住 B、C、D 是由 2 个、3 个、4 个 A 为基本单元构成的,可迅速得出 A 为: ,分子式为 $C_{10}H_{16}$。然后,根据 A、B、C、D 在结构上相似的特征,在组成上总是相差一个($—C_4H_4$)级差,可以用一个通式来表示:$C_{4n+6}H_{4n+2}$,$n=1,2,3,4\cdots$,符合同系列的定义,得出 A 与 B、C、D 属于一个同系列。从通式可得 E 为 $C_{26}H_{32}$,从结构上分析,E 必有异构体。A 共有 4 个六元环完全相同;D 中的六元环可分为 3 组,互不相同,因此,$C_{26}H_{32}$ 应当有 3 种异构体。

【例 3-37】 丙酮在已烷和 CHF_3 中均易溶解,其中在 CHF_3 中溶解的热效应较大,试述原因。

【解析】 物质溶解时,热效应的大小取决于是否形成新的化学键、是否形成氢键及分子间作用力是否增强等因素。据题意,发生反应是不可能的,而分子间作用力又较弱,故只能从是否形成氢键的角度去考虑。按照常规思路,形成氢键(X—H…Y)时,X、Y 的电负性要大,一般是 F、O、N 等元素。我们注意到在 CHF_3 中,由于$—CF_3$ 是一个强吸电子基团,相当于 F、O、N,而在 CHF_3 中的氢也几乎是裸露的质子,所以形成了氢键:



因而导致了溶解时热效应较大。

【例 3-38】 蜂皇酸 Q 含碳 65.2%,氢 8.75%,其余为氧。Q 具有酸性,43.7 mg Q 需用 23.7 mL 0.0100 mol/dm³ 氢氧化钠水溶液来滴定达到滴定终点。经测定,Q 的相对分子质量不大于 200。

(1) 写出 Q 的分子式,Q 中可能有什么功能团使它具有酸性?

(2) 在铂粉存在下 Q 与氢反应得到新化合物 A。A 在乙醇中与硼氢化钠反应得到 B。B 与浓硫酸共热时容易脱水,得到烯烃 C。C 的 ^{13}C 核磁共振表明在双键上有一个甲基。

上述反应表明存在哪些功能团?

(3) C 经臭氧氧化后水解只得到两个断片,乙酸和直链的二羧酸 D。将 Q 进行类似的断裂,得到草酸和含有一个羧基的物质 E。

推论 D 和 E 的结构,由此给出 Q 的可能结构。

(第 30 届 IChO 预备题)

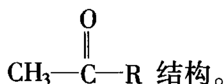
【解析】 (1) Q 中各元素原子个数比为

$$C:H:O=\frac{65.2\%}{12}:\frac{8.75\%}{1}:\frac{26.05\%}{16}=10:16:3$$

所以,Q 的最简式为 $C_{10}H_{16}O_3$。

因 Q 的相对分子质量不大于 200,所以,Q 的分子式为 $C_{10}H_{16}O_3$,相对分子质量 = 184.2。因 Q 中含有 3 个氧原子,又具有酸性,则应该含有一个羧基。43.7 mg Q 的物质的量 $=\frac{43.7\times10^{-3}}{184.2}=2.37\times10^{-4}$ mol,与 NaOH 的物质的量相等,正好完全反应。

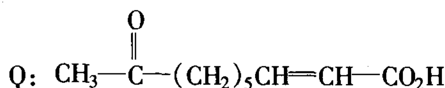
(2) 能与 H_2 反应,表明 Q 分子中含有双键,能与 $NaBH_4$ 反应,说明分子中有羰基。因其还原产物 B 与浓硫酸共热脱水,生成的 C 的双键上有一个甲基,则 Q 中含有

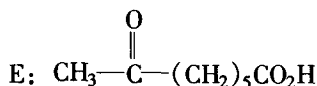


结构。

(3) C 经臭氧氧化后再水解,得乙酸和直链二羧酸 D,则 C、D 的结构分别为:

又 Q 经臭氧氧化后水解,得草酸,说明 Q 中与羧基相连的碳原子上有一个双键,又 Q 的不饱和度为 3,所以,Q、E 的结构分别为:

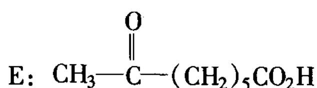


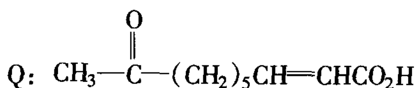


答案为:(1) Q 的分子式为 $C_{10}H_{16}O_3$,Q 中有羧基使之有酸性。

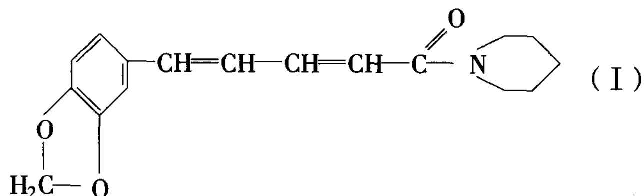
(2) 反应表明 Q 中有酮羰基 $CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R$ 和 C═C 双键。

(3) D、E、Q 的结构分别为:





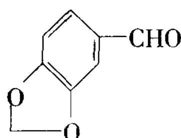
【例 3-39】 人们通常把白胡椒加工成粉末用作调味品,它的主要化学成分之一是生物碱胡椒碱(Ⅰ),其结构式如下:



据文献记载，胡椒碱有多种药理作用，其中之一是镇痉功效，北京某医院曾根据东北地区的验方，用口服胡椒粉治疗癫痫病，虽然有效，但刺激性太大，患者十分痛苦。于是人们进行结构改造，经大量研究工作，证实若去掉分子Ⅰ侧链上的一个双键(同时也就去掉了两个C原子)，则效果相同。此即为目前使用的“抗癫灵”的基本结构(Ⅱ)。

(1) 写出Ⅱ的结构式，并用IUPAC法命名。

(2) 茉莉花香的主要成分是茉莉醛，结构为

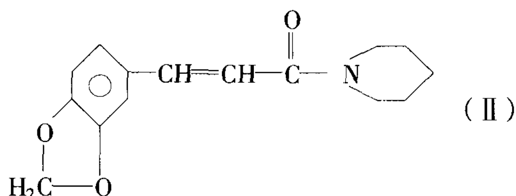


请以此为原料之一，设计化合物Ⅱ的合成路线。

(3) 以上内容中若有立体化学问题存在，请予以说明。

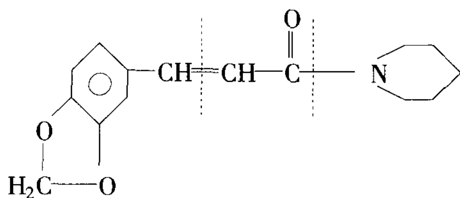
(4) 化合物Ⅱ与一分子Br_2反应，请写出产物结构。

【解析】 (1) Ⅱ为Ⅰ在链上去掉一个双键，减少两个碳的情况下形成的，故将Ⅰ去掉两个碳后，将剩下的部分连起来即得Ⅱ的结构：

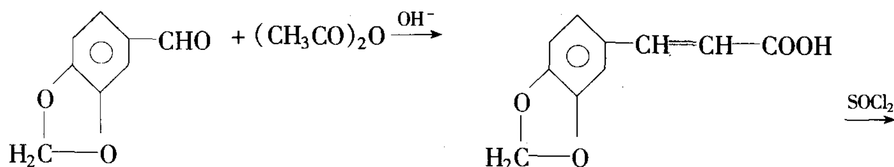


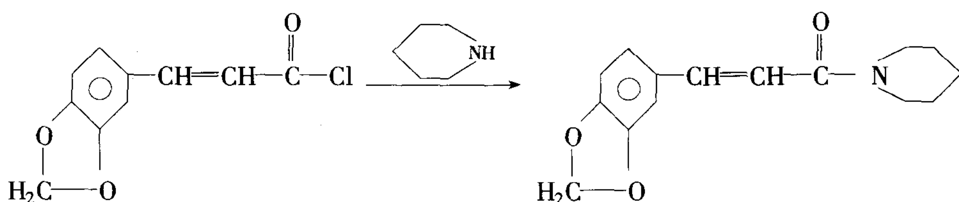
命名为：3-(3,4-亚甲二氧)苯基丙烯酰六氢吡啶，或3-(3,4-二羟缩甲醛)苯基丙烯酰哌啶。

(2) Ⅱ为α、β不饱和结构，可通过茉莉醛与酸酐或酯发生类似于羟醛缩合反应，然后再胺解得到产物，故Ⅱ可作如下切断：



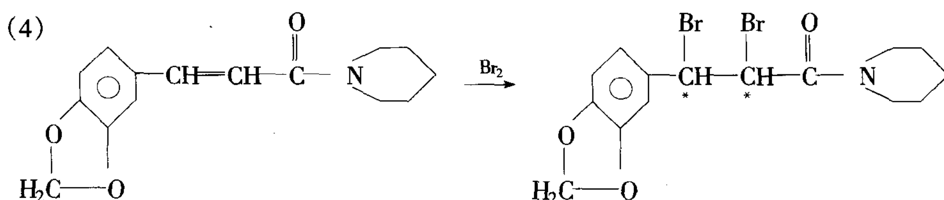
反应如下：



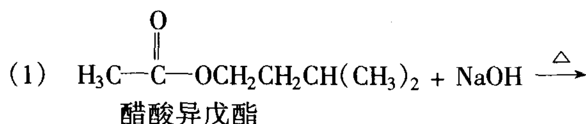


(3) 化合物Ⅱ有顺反两种异构体,但以热力学稳定的反式(E型)为主。

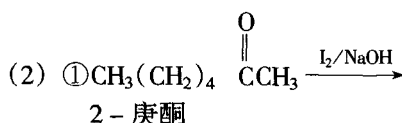
(4)



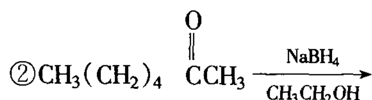
【例3-22】 信息素是由昆虫和一些动物分泌的能起传递信息作用的化学物质或化学物质的混合物。它们能引起同种类其他昆虫或动物的响应。在下述题目中,列出一系列信息素以及确定它们结构的化学反应。在每种情况下,写出含碳产物的结构(一种或几种),在(5)部分,对相应的产物,请写出几何(顺、反)异构体(可忽略其他立体异构体),在出现两个箭头的地方,只写出最终产物。

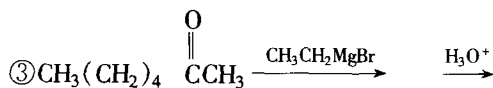
(1) 

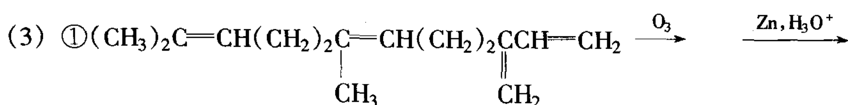
醋酸异戊酯

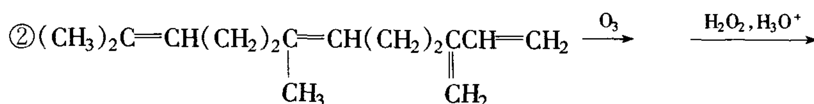
(2) ①

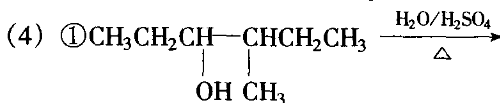
2-庚酮

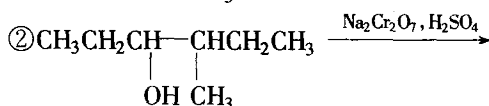
②

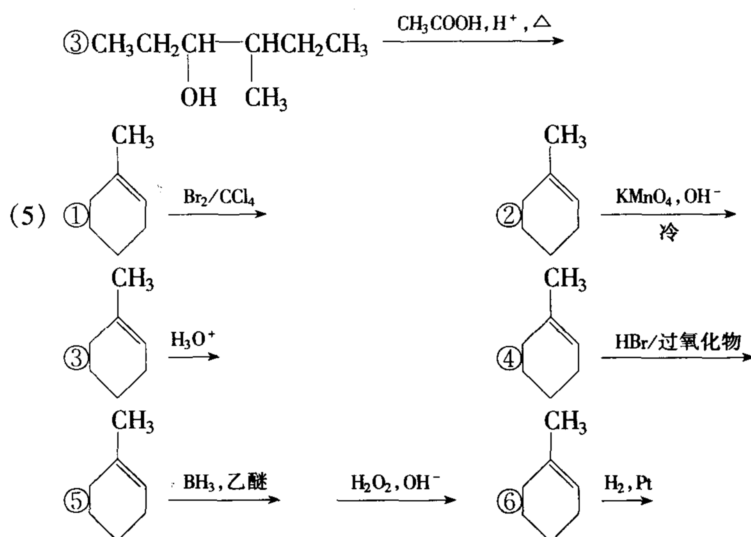
③

(3) ①

②

(4) ①

②



【解析】 该题是对一些基本性质的考查,难度不大。

(1) 酯的水解,注意,在碱性条件下水解,应生成羧酸盐,而不能生成羧酸。在高水平的竞争中,各选手间差距甚小,如果哪位选手在一些基础题中失分,或把一些不该错的地方搞错,很可能就与金牌失之交臂。据说在当年,我国有位选手,因在该小题失分而痛失金牌,屈居银牌第一名。

(2) ①发生碘仿反应,同样在碱性条件下,应生成羧酸盐。②$NaBH_4$ 将 $—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—$ 还原成—OH。③亲核加成后,再水解,得到醇。

(3) 双键被臭氧氧化后,在还原剂存在条件下,水解生成醛或酮,如没有还原剂存在,则生成羧酸或酮。

(4) 该小题考查醇的有关性质,①在酸性条件下,发生消去反应。在 H^+ 作用下,生成鎓盐,离去 H_2O 后,生成碳正离子 $CH_3CH_2\overset{+}{C}H\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_2CH_3$,该碳正离子可重排为更稳定的碳正离子: $CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{+}{C}}CH_2CH_3$,然后再去掉一个 H^+,生成烯。②醇可被 $Cr_2O_7^{2-}$ 或 MnO_4^- 在酸性条件下氧化成酸(端羟基)或酮(2 级醇),3 级醇一般情况下不能被氧化。③醇与羧酸,在酸性条件下发生酯化反应。

(5) ①双键与溴加成为反式加成,两个溴原子必须在环的两边。②双键与 $KMnO_4$ 反应,可得到多种产物,控制不同条件可得不同产物,冷的碱性条件下,生成顺式连二醇。③在酸性条件下与 H_2O 的加成,符合马氏规则。④过氧化物存在条件下,按反马氏加成,是游离基机理。由于游离基结合一个 H 原子时,可从环的两边进攻,故可得两种产物。⑤BH_3 与双键加成有立体选择性,从分子位阻较小的一面同面加成,因而得到一反式产物。

【训练题】

1．由于人类的活动，致使一年内产生的 CO_2 达 200 亿吨，若植物通过光合作用把这些 CO_2 全部转化为淀粉，估算每年生成的淀粉质量应是　(　　)

(A) 1200 亿吨　(B) 120 亿吨　(C) 200 亿吨　(D) 400 亿吨

2．核糖的结构简式是 $CH_2OH(CHOH)_3CHO$，在一定条件下，它能发生的反应是　(　　)

①氧化反应　②还原反应　③中和反应　④酯化反应　⑤加成反应

(A) ①②③⑤　(B) ②③⑤　(C) ①②④⑤　(D) ①③④⑤

3．垃圾是一大公害，对垃圾的处理方法通常是变废为宝。如将垃圾中的有机物(塑料、农田薄膜等)变成汽油、柴油，那么所采用的化学方法是　(　　)

(A) 溶解萃取　(B) 裂化　(C) 裂解　(D) 分馏

4．生物学家预言：21 世纪是木材化工产品的世纪。利用木材得到纤维素，用纤维素不能得到的物质是　(　　)

(A) 蛋白质　(B) 玻璃纸　(C) 人造棉　(D) 葡萄糖

5．酒厂用发酵法生产白酒时，往往要加入适量酸来控制酸度，发酵完成后进行蒸馏得到白酒。为此，最好选用　(　　)

(A) 盐酸　(B) 醋酸　(C) 硫酸　(D) 硝酸

6．植物叶绿素与动物血红蛋白中所含的微量金属元素分别是　(　　)

(A) 镁和铜　(B) 镁和铁　(C) 锌和铜　(D) 锌和铁

7．柳斌同志曾在《关于素质教育问题的思考》一文中谈及“有些科学家正在研究蚂蟥，蚂蟥叮人的时候，伤口总流血不止”。这些科学家希望从蚂蟥身体中提取出某种药物，该药物具有　(　　)

(A) 止血性能　(B) 抗血凝性能

(C) 止痛、止痒性能　(D) 抗过敏性能

8．有机物的分子组成与碳原子数相同的开链烷烃的分子组成相比较，前者每减少两个氢原子，则增加一个不饱和度。已知 C═C 、C═O 的不饱和度均为 1。现有结构式为

O

的物质，通过碳和氧原子数及不饱和度的计算，确定下列物质中，不是上述物质的同分异构体的是　(　　)

(A) OH　(B) O

(C) CHO　(D) OH

9．1 L 标准状况下的某气态烃与一定量的氧气可恰好完全反应，生成的 CO_2 和水蒸气在 273℃、101.3 kPa 时体积为 b L，冷却到标准状况后气体体积为 a L，用 a、b 表示该烃分子中碳和氧原子个数比为　(　　)

(A) $a:b$　(B) $a:(a-b)$　(C) $a:(b-2a)$　(D) $a:2(b-a)$

10. 1999 年,比利时的鸡肉在国际市场上被禁止销售。经检验其鸡肉中含有 (　　)

(A) 有机磷农药　　(B) 二恶英类化合物

(C) DDT 农药　　(D) 大量重金属离子

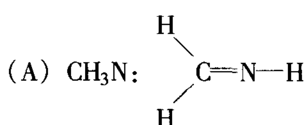
11. 有一系列有机物按以下顺序排列:

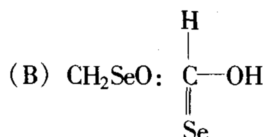
$CH_3CH═CHCHO$ 、$CH_3CH═CHCH═CHCHO$ 、$CH_3(CH═CH)_3CHO$,……

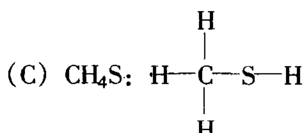
在该有机物系列里,分子中含碳元素的质量分数的最大值最接近于 (　　)

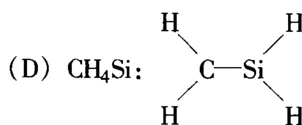
(A) 95%　　(B) 92.3%　　(C) 85.7%　　(D) 75.0%

12. 下列分子式及结构式中,从成键情况来看,不合理的是 (　　)

(A) CH_3N: 

(B) CH_2SeO: 

(C) CH_4S: 

(D) CH_4Si: 

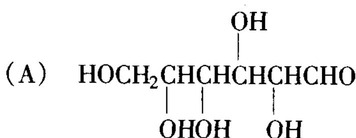
13. 分子式为 $C_5H_{12}O_2$ 的二元醇有多种同分异构体,其中能够氧化成主链上碳原子数为 3 的二元醛有 x 种,能氧化成主链上碳原子数为 4 的二元醛有 y 种,则 x、y 的值是 (　　)

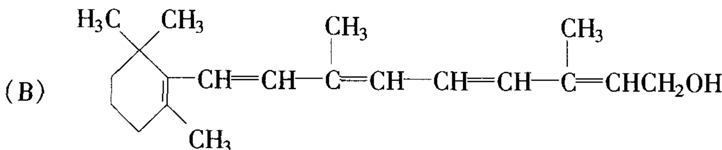
(A) $x=2, y=6$　　(B) $x=1, y=7$　　(C) $x=1, y=1$　　(D) $x=2, y=1$

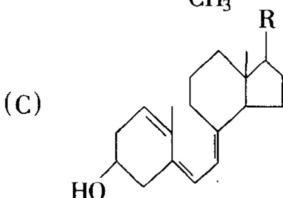
14. 某有机物的结构简式为 HO—⟨◯⟩—COOH ,1 mol 该有机物在合适条件下,经过一系列反应,最多可消耗的 NaOH 的物质的量是 (　　)

(A) 1 mol　　(B) 2 mol　　(C) 3 mol　　(D) 4 mol

15. 下列物质中,能溶于水的是 (　　)

(A) 

(B) 

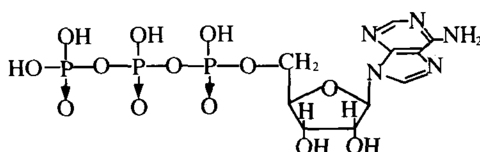
(C) 

(D)

$CH_3CH_2CH_2CH═CH_2$

16. 美国的保罗·博耶和约翰·沃克因发现了“能量分子”三磷酸腺苷合酶在体内的形成过程而获 1997 年诺贝尔化学奖。其中三磷酸腺苷 ATP 的结构式如下图所示。下列关

于 ATP 的说法,正确的是　(　　)



(A) 是一种高分子化合物

(B) 相对分子质量为 507g/mol

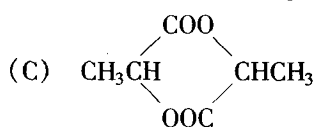
(C) 是一种蛋白质

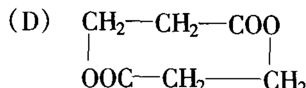
(D) 分子式为 $C_{10}H_{16}O_{13}N_5P_3$

17. 某组成为 $C_3H_5O_2Cl$ 的纯净含氯的有机物 A 与 NaOH 水溶液共热,产物经酸化后可得到分子式为 $C_3H_6O_3$ 的有机物 B,在适当条件下,每 2 分子 B 可相互发生酯化反应,生成 1 分子的酯 C,那么 C 的结构不可能是　(　　)

(A) $CH_3CHOHCOOCHCOOH$（CHCOOH 上连 CH_3）

(B) $CH_3CHOHCOOCH_2CH_2COOH$

(C) 

(D) 

18. 医生常喷洒一种液体物质,使足球运动员受伤部位的皮肤表面温度骤然下降,减退伤员的痛觉,这种物质是　(　　)

(A) 酒精　(B) 氯乙烷

(C) 氟里昂　(D) 碘酒

19. 相对分子质量小于 300 的某脂肪酸 1.0 g 能与 2.7 gI_2 发生完全加成,也可被质量约为 0.2 g 的 KOH 中和,由此推测该脂肪酸的准确相对分子质量为　(　　)

(A) 282　(B) 280

(C) 无法确定　(D) 278

20. 吸烟危害健康。抽烟后,进入肺部的众多有害物质中,其中有一种称为尼古丁的剧毒物质,它的结构简式为（苯环—吡咯烷环，N 上连 CH_3）。下列叙述中,正确的是　(　　)

(A) 结构中除 H 以外的所有 C、N 原子共平面

(B) 它具有碱性,能与盐酸反应

(C) 在同一平面上的碳原子最多为 8 个

(D) 它的分子式为 $C_{10}H_{14}N_2$

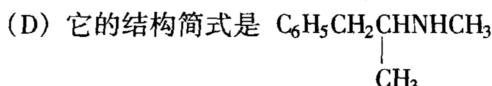
21. 甲基安非他命又叫“冰毒”,吸食后对人体造成很大的危害,应当严禁生产、销售和吸食。已知甲基安非他命由 3 种元素组成,其中氮元素含量为 9.4%,分子中只有一个苯环,碳氢两种原子的物质的量之比为 2:3。下列有关此化合物的叙述中,错误的是　(　　)

(A) 它的结构简式为 $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$

(B) 遇溴水产生白色沉淀

(C) 可溶于盐酸

(D) 它的结构简式是



22. 下列试剂中通常可用作食品防腐剂的是 ( )

(A) 甲醛　　(B) 硼酸

(C) 醋酸　　(D) 苯甲酸钠

23. 1960 年的圣诞节前夜,在欧拉(1994 年度诺贝尔化学奖获得者)的实验室里,一名研究人员将一支快燃尽的蜡烛头扔进一个装有化合物 $SbF_5 \cdot HSO_3F$ 溶液的容器里,结果蜡(烛)很快溶解了;用核磁共振仪研究发现:有叔丁基正碳离子 $(CH_3)_3C^+$ 生成。此研究结果表明化合物 $SbF_5 \cdot HSO_3F$ 具有 ( )

(A) 超强氧化性　　(B) 超强还原性

(C) 超强酸性　　(D) 超强碱性

24. Nomex 纤维是一种新型阻燃性纤维。它可由间苯二甲酸和间苯二胺在一定条件下以等物质的量缩聚合成。请写出 Nomex 纤维的结构简式。

25. 可卡因是一种生物碱,能与酸生成盐。若它的分子组成表示为 $C_aH_bXO_4$,且已知 X 的质量分数为 4.62%,H 的含量在 3% 以上,则式中的 a 值为__________,b 值为__________。

26. 脂肪族有机物 A、B 的分子式分别为 $C_aH_bO_c$、$C_{a+1}H_xO_y$,它们的相对分子质量相同且不超过 100。

(1) $c-y=$__________,$x-b=$__________。

(2) A、B 在一定条件下能发生反应生成有机物 D。A 的分子中仅有一个官能团。B 应属__________类。D 的相对分子质量为(用 a 表示)__________。

27. 苎烯($C_{10}H_{16}$)是存在于橘子等水果中的一种化合物,它可以吸收 2 分子 H_2 形成对蓋烷($C_{10}H_{20}$)。$KMnO_4$ 可使苎烯氧化成 $CH_3COCH_2CH_2\underset{\displaystyle COCH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH$ 。

(1) 苎烯分子中有一个环,试根据氧化产物推断苎烯可能的结构。

(2) 苎烯属于环萜类天然有机化合物,此类物质可看作是由两个或两个以上的异戊二烯分子按照一定方式连接形成的。试推断苎烯可能的结构。

(3) 酸性条件下苎烯分子加一分子水就形成一元醇。这一反应能够形成多少种一元醇? 分别写出这些一元醇的结构。生成哪一种醇的可能性最大?

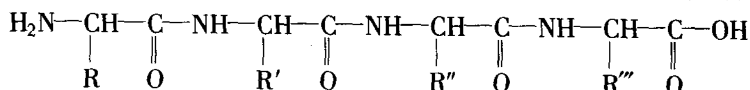
28. A、B 两种有机物的分子式相同,都可用 $C_aH_bO_cN_d$ 表示,且 $a+c=b$,$a-c=d$,已知 A 是天然蛋白质水解的最终产物;B 是一种含有醛基的硝酸酯。试回答:

(1) A 和 B 的分子式是__________。

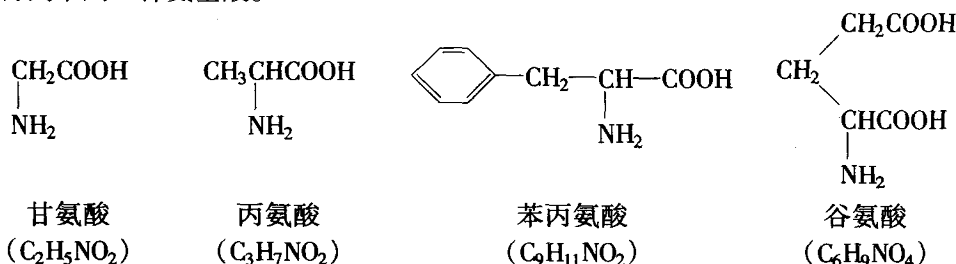
(2) 光谱测定显示,A 的分子结构中不存在甲基,则 A 的结构简式是__________。

(3) 光谱测定显示,B 的烃基中没有支链,则 B 的结构简式是__________。

29. 下面是一个四肽,它可以看作是 4 个氨基酸缩合掉 3 分子水而得。



式中，R、R′、R″、R‴可能是相同的或不同的烃基，或有取代基的烃基。 —NH—C(=O)— 称为肽键。今有一个"多肽"化合物，其分子式是 $C_{55}H_{70}O_{19}N_{10}$，已知将它彻底水解后只得到下列 4 种氨基酸。



甘氨酸 ($C_2H_5NO_2$)　丙氨酸 ($C_3H_7NO_2$)　苯丙氨酸 ($C_9H_{11}NO_2$)　谷氨酸 ($C_6H_9NO_4$)

则(1) 该"多肽"是________(填汉字)肽。

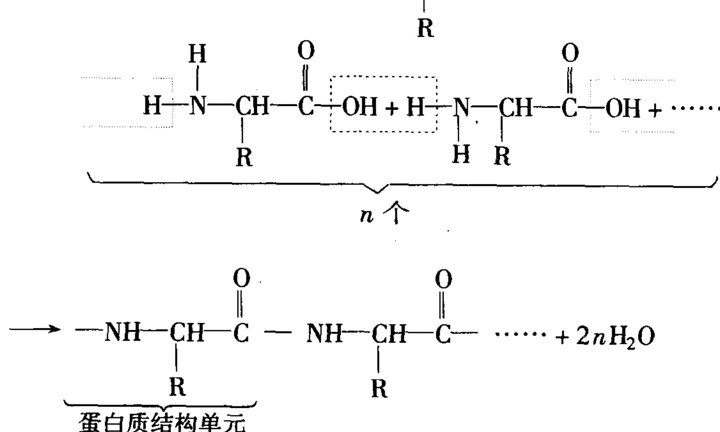
(2) 该"多肽"水解后，有________个谷氨酸。

(3) 该"多肽"水解后，有________个苯丙氨酸。

30. 分子式为 $C_9H_9NO_3$ 的化合物 A 与碳酸氢钠溶液反应产生 CO_2，1 mol A 在盐酸存在下完全水解转变为 B 和 C 各 1 mol，B 和 C 分子中均有—COOH，B 的钠盐与碱石灰共热得苯，C 是亚硝酸乙酯的同分异构体，不溶于有机溶剂而溶于水，且既能与盐酸反应又能与 NaOH 溶液反应，则 A、B、C 的结构简式分别是：A ____________，B ____________，C ____________。

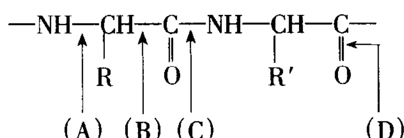
31. 吗啡和海洛因都是严格查禁的毒品，吗啡分子中含 C 17.58%，H 6.67%，N 4.91%，其余为氧元素，已知其相对分子质量不超过 200。海洛因是吗啡的二乙酸酯，则海洛因的相对分子质量为____，其分子式为__________。

32. α-氨基酸的通式可表示为 $H_2N—CH(R)—COOH$，其加聚过程为：



蛋白质在一定条件下水解的最终产物为氨基酸。请回答下列问题：

(1) 下图表示蛋白质结构的一部分，图中(A)、(B)、(C)、(D)标出了分子中不同的键。当蛋白质水解时，断裂的键是____(填编号)。



(2) 有M、N两种化合物,分子式都是$C_9H_{11}O_2N$,其中M是天然蛋白质的水解产物,光谱测定显示其分子中无甲基;化合物N是一种芳香烃经硝化后的惟一产物(硝基连在芳环上),请写出M、N的结构简式:M ______,N ______。

33. 使用12%的NaOH溶液(密度为1.20 g/mL),将14.6 g天然二肽完全水解时,得到产物中某种盐的质量为11.1 g,该盐中含Na^+为20.72%,试确定原来二肽的结构式。

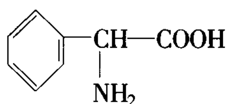
34. 在一个污水处理厂中,用生物方法处理废水后,在废水中所含的糖类$(CH_2O)_n$杂质里,有45%被完全氧化,另有10%经发酵无氧分解,生成两种化合物,其余部分仍留在沉积物中。该厂每天一共可产生$16m^3$气体(25℃,100kPa)。试问:

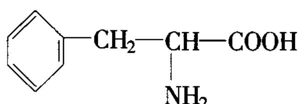
(1) 每天有多少糖类留在沉积物中?(按kg/d计)

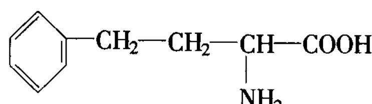
(2) 通过燃烧生成的甲烷,每天可以产生多少能量?(燃烧热为-882 kJ/mol)

(3) 如果废水中糖类杂质的浓度为250 mg/dm^3,该污水厂每天可处理多少污水(m^3/d)?[已知R=8.31 J/(mol·K)]

35. 有一系列α-氨基酸按下列特点排列:







试回答:

(1) 该一系列化合物中碳元素的最大质量分数为____________________。

(2) 该系列化合物的通式为______________________________。

36. 在一定条件下,醇和醛能发生如下的反应:

(1) 已知葡萄糖溶液中,葡萄糖以链状分子和六元环半缩醛分子两种同分异构体形式平衡共存,相互转化。请写出葡萄糖环状分子的结构简式________。

(2) 聚乙烯醇$(C_2H_4O)_n$与甲醛能发生上述类似反应后缩合脱水,生成含有六元环状结构的维尼纶$(C_5H_8O_2)_n$,写出聚乙烯醇与甲醛反应合成维尼纶的化学方程式(有机物写结构简式):________________________。

37. 玉米芯在稀硫酸中蒸煮可以得到木糖$CH_2OH(CHOH)_3CHO$。此糖在浓硫酸作用下转化为糠醛 (呋喃环—CHO) 。用此糠醛与苯酚缩聚反应合成树脂。回答下列问题;

(1) 木糖在浓硫酸作用下受热生成糠醛的方程式________________________。

(2) 木糖与新制碱性氢氧化铜悬浊液反应的化学方程式________________。

(3) 装修中使用很多胶合板,胶合板内含有大量胶水,其主要成分是甲醛、苯酚和它

们缩聚成的酚醛树脂,写出缩聚成酚醛树脂的化学方程式______________。

38. A、B、C、D 都是只含有碳、氢、氧的有机化合物,在常温下,A 为气体,B、C 为液体,D 为白色晶体。A、B 均具有强刺激性气味,C 具有芳香气味,D 有甜味,它们具有相同的最简式。将它们分别在足量的氧气中充分燃烧,当恢复到室温时,其燃烧所消耗氧气的物质的量与燃烧后所产生的气体物质的量相等。回答下列问题:

(1) 上述有机物的最简式是____________________________。

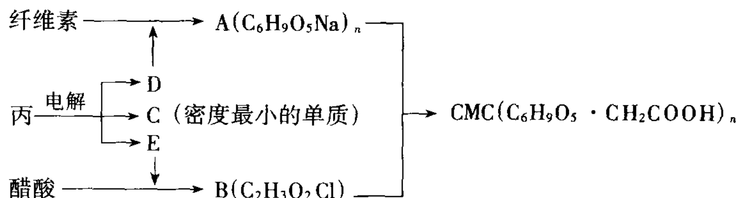
(2) A 的结构简式是_______,B 的结构简式是______________。

(3) C 的结构简式是_______,D 的结构简式是_______或_______。

39. 已知葡萄糖在乳酸菌作用下可转化为乳酸($C_3H_6O_3$)。取 9.0 g 乳酸与足量金属钠反应,可产生 2.24 L H_2(标准状况)。另取 9.0 g 乳酸与相同物质的量的乙醇反应,生成 1.8 g H_2O 和 0.1 mol 乳酸乙酯。由此推论乳酸分子中含有官能团的数目和名称是______________。

40. 已知溴水($Br_2 + H_2O$)可将多羟基醛中的醛基氧化。写出溴水与葡萄糖反应的化学方程式:______________________________。

41. CMC 在食品工业中可制造人造奶油。CMC 可按下列流程生产:

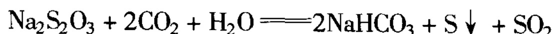


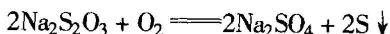
(1) 写出丙、D、C、E 各物质的名称。

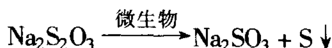
(2) 由纤维素和醋酸作为原始反应物生成 CMC 的反应,可以看成的反应类型是_______,A、B 反应产物中又有丙生成,丙可以看成是催化剂吗?答:_______,原因是____________________________。

42. 有 A、B、C 三种有机物,A、B 的分子式是 $C_9H_{11}O_2N$;C 的分子式是 $C_9H_{13}O_2N$。A、C 不含甲基,它们既能与强碱反应,又能与强酸反应。A 是天然蛋白质水解的最终产物。B 是硝基苯的同系物,在 B 的苯环上再引入一个取代基时,生成物只有两种结构。写出 A、B、C 的结构简式。

43. 硫代硫酸钠具有下列性质:


$Na_2S_2O_3 + 2CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3 + S\downarrow + SO_2$


$2Na_2S_2O_3 + O_2 = 2Na_2SO_4 + 2S\downarrow$


$Na_2S_2O_3 \xrightarrow{微生物} Na_2SO_3 + S\downarrow$

通常在配制标准大苏打溶液中加入少量的 HgI_2,其作用是______________,还需加入少量的纯碱,其作用是______________。

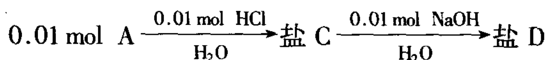
44. A、B 两种有机物的分子式相同,都可用 $C_aH_bO_cN_d$ 表示,且 $a + c = b$,$a - c = d$。已知 A 是天然蛋白质水解的最终产物,B 是一种含有醛基的硝酸酯。试回答:

(1) A 和 B 的分子式:____________________。

(2) 光谱测定显示,A的分子结构中不存在甲基,则A的结构简式是________。

(3) 光谱测定显示,B的烃基中没有支链,则B的结构简式是________________。

45. A、B是均含有碳、氢、氧、氮四种元素的有机化合物,且分子中都含有苯环。A是天然蛋白质水解的最终产物,A分子中含氧元素0.194(质量分数),A有如下转化关系(均为完全反应):

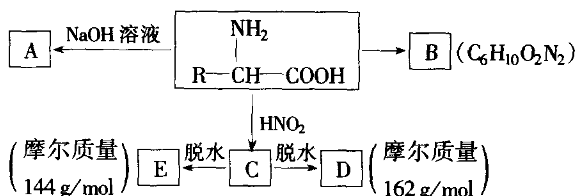


(1) 光谱测定显示,A的分子结构中不存在甲基,则A的结构简式是________。

(2) B是A的同分异构体,它是某种苯的同系物经硝化反应后的惟一产物,B的结构简式是________。

46. 已知α-氨基酸在一定条件下能与亚硝酸反应得到α-羟基酸。如

$$R—CH(NH_2)—COOH + HNO_2 \longrightarrow R—CH(OH)—COOH + H_2O + N_2\uparrow$$



(1) 写出A、B的结构简式:A________,B________。

(2) 写出C⟶E的化学方程式:________________。

(3) 写出C⟶D的化学方程式:________________。

47. 脱氧核糖核酸(DNA)表达所有生命体的遗传程序。例如人的遗传程序被分成23对染色体。

(1) 脱氧核糖核酸的分子式为________(填写字母)。

(A) $(C_6H_{10}O_5)_n$　　(B) $C_6H_{12}O_6$　　(C) $C_5H_{10}O_5$　　(D) $C_5H_{10}O_4$

(2) 已知1.0×10^{-18}g某DNA有1 000个核苷对,而一个核苷对长3.4×10^{-10}m,由此计算出:链长可由地球到达月球(3.4×10^{8}m)的DNA的质量为________g。

(3) 噬菌体M13的DNA碱基组为A 23%,T 36%,G 21%,C 20%。试用这些数据说明这种DNA的结构特点。特点是________________________。

48. 荷尔蒙胰岛素是一种蛋白质,含硫3.4%。

(1) 胰岛素可能的最小相对分子质量是________。

(2) 它的确实相对分子质量为5 734,每一个分子中可能有________硫原子。

49. 某直链氨基酸1个分子只有1个氮原子。此氨基酸0.159 g溶于水后用0.107 mol/L KOH溶液滴定,用去20.25 mL才完全中和。若取2.94 g此氨基酸用酸处理,然后将其中全部的氮转化为NH_3,氨在标准状况下的体积为448 mL。

(1) 求此氨基酸的相对分子质量。

(2) 推断此氨基酸的分子式。

(3) 写出此氨基酸的结构简式。

50. 人体在进行剧烈运动时,骨骼肌急需大量的能量,主要通过有氧呼吸(提供约95%的

能量)和无氧呼吸(提供约 5% 的能量),由糖类(葡萄糖)分解供给。

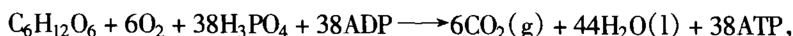
已知每摩尔葡萄糖有氧呼吸释放能量 2 870 kJ,其中 1 615 kJ 以热能形式散失。每摩尔葡萄糖无氧呼吸放能 196.65 kJ,其中 180.5 kJ 以热能形式散失。请回答以下问题:

(1) 写出人体细胞进行有氧呼吸的反应式:________________。

(2) 写出人体细胞进行无氧呼吸的反应式:________________。

(3) 某短跑运动员的体重为 60 Kg,起跑时(匀加速)能在 1/6 s 冲出 1 m,假设完成此动作所需的能量全部来自葡萄糖,则需要消耗葡萄糖约________ g。

51. 理论上 1 g 葡萄糖在体内完全氧化成 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 释放 16 kJ 能量。在体内氧化释放的这一能量由 ATP 截获供人体利用:



$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 38H_3PO_4 + 38ADP \longrightarrow 6CO_2(g) + 44H_2O(l) + 38ATP$,

$ATP + H_2O \longrightarrow ADP + H_3PO_4 + 30.6\ kJ$。试回答下列问题:

(1) 葡萄糖在体内完全氧化成 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 的热化学方程式是________。

(2) 葡萄糖在体内完全氧化成 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$,能量的利用率是________。

52. 氨基酸分子[$RCH(NH_2)COOH$]中,既有碱性的氨基($—NH_2$),又有酸性的羧基($—COOH$),在一定的酸碱性条件下,能自身成盐,所以在氨基酸分析中不能用碱溶液测定氨基酸水溶液中羧基的数目,而应先加入甲醛,使它与$—NH_2$ 缩合($R—NH_2 + HCOH \longrightarrow R—N═CH_2 + H_2O$),然后再用碱液滴定法测定羧基含量。氨基酸中$—NH_2$的数目可用与 HNO_2 反应定量放出 N_2 而测得($R—NH_2 + HNO_2 \longrightarrow R—OH + H_2O + N_2\uparrow$)。

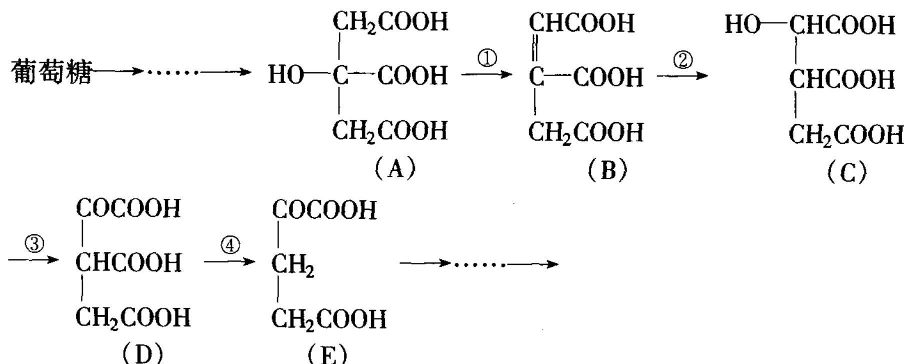
化合物 A 的分子式为 $C_8H_{15}O_4N_3$。中和 1 mol A 与甲醛作用后的产物消耗 1 mol NaOH。1 mol A 与 HNO_2 反应放出 1 mol N_2,并生成 B($C_8H_{14}O_5N_2$)。B 经水解后得羟基乙酸和丙氨酸。

(1) A 的结构简式为:________________。

(2) B 的结构简式为:________________。

(3) A 跟亚硝酸反应的化学方程式:________________。

53. 在某些酶的催化下,人体内葡萄糖的代谢有如下过程:



请填空:

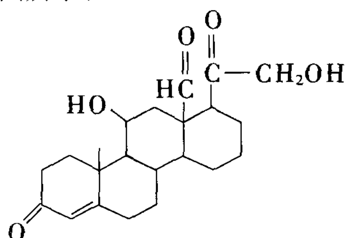
(1) 过程①是________反应,过程②是________反应,过程③是________反应(填写

反应类型的名称)。

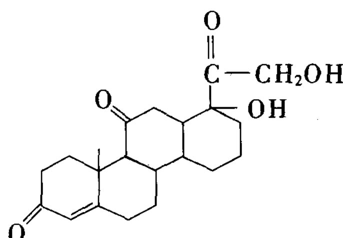
(2) 过程④的另一种生成物是________(填写化学式)。

(3) 上述物质中________和________互为同分异构体(填写字母代号)。

54. 肾上腺皮质激素包括盐皮质激素,其中可的松是一种糖皮质激素,它们的结构简式分别如下图所示:



醛固酮



可的松

(1) 盐皮质激素主要生理作用是调节________和________的代谢,促进肾小管对________和________的重吸收以及对________的排泄。

(2) 糖皮质激素主要生理作用是调节________、________和________的代谢并促使蛋白质、脂肪在________内转变成糖元和葡萄糖,还能够增强____________。

(3) 已知它们均溶于水,简述用化学方法区分醛固酮和可的松的操作方法________。

55. 1939年希尔(R.Hill)将分离出来的叶绿体加到草酸铁盐溶液中,经过光照后放出 O_2,此时三价铁被还原为二价铁。该实验证明了一个事实:光合作用的产物氧气来源于反应物水而不是二氧化碳,试回答下列问题:

(1) 请写出希尔实验反应的离子方程式。

(2) 若能在实验室中模拟光合作用过程,请你设计出证实 O_2 来源的方法。

(3) 人类使用的能源绝大部分来源于太阳能,能捕获太阳能的生物主要是绿色植物。写出光合作用的总反应式。

(4) 葡萄糖是一种重要的营养物质,它是人类生命活动所需能量的重要来源之一。已知1 mol葡萄糖完全氧化生成液态水,放出2 870 kJ热量,试写出葡萄糖在体内完全氧化的热化学方程式。

(5) 葡萄糖是一种多烃基醛,具有还原性,请写出葡萄糖的结构简式(链式)。

(6) 工业上用淀粉水解生产葡萄糖,用葡萄糖作还原剂与银氨溶液反应,在杜瓦瓶内镀上银。请写出葡萄糖发生银镜反应的化学方程式。

(7) 医疗上检查病人是否患有糖尿病时,是取病人的尿液与新制的氢氧化铜共热,看是否有砖红色沉淀产生,写出该反应的化学方程式。

(8) 临床上可使用一种生物制剂来治疗糖尿病,该生物制剂的名称是什么?它的治疗原理是什么?在临床治疗时只能采用注射而不能口服,为什么?

56. 从人尿中分离出的晶体化合物A的熔点为187℃~188℃。对于化合物A得到下列实验结果:

①化合物A含碳、氢、氧、氮四种元素。

②17.2 g A完全燃烧时,生成39.6 g CO_2 和8.1 g H_2O。分解8.96 g A以测定A中的

含氮量,A 可被完全转化成氮气 0.025 mol。

③测定 A 的相对分子质量,大约为 180。

④证明 A 中有羧基。

⑤A 用足量的 6 mol/L 盐酸加热完全水解时,1 mol A 可生成 1 mol B 和 1 mol C。B、C 也都是具有羧基的化合物。

⑥B 易溶于有机溶剂,在热水中也易溶。冷却其水溶液就析出晶体,可用于 B 的精制。精制后的 B 熔点为 122.4℃的晶体。

⑦若将 B 的钠盐和苛性钠混合进行强热,则生成苯(此反应类同于实验室制备甲烷)。

⑧取出纯的 C,含氮量为 18.7%,它是难溶于有机溶剂,而易溶于水、盐酸、氢氧化钠溶液的化合物。

从以上实验结果,回答下列问题:

(1) A 的分子式________,A 的结构简式________。

(2) B 的名称________。

(3) C 跟盐酸反应的化学方程式________________。

(4) C 发生缩聚反应的化学方程式________________。

第四章　化学计算

计算是化学竞赛重点考查的内容之一。本章先介绍一些常规方法和重要的思维方法，再根据化学学科的内容，适当地把计算题型进行分类，使读者对化学计算有一个整体认识。

第一节　化学计算中的重要方法

一、目测心算法

有些化学计算题，似算非算。这类题中的有些数据是供选用的，有的是虚设的。只要我们巧妙地选用数据和物质性质、概念、原理，往往可以用估算代替具体计算，或运用逻辑分析、模糊判断，就能解决问题。

【例4-1】 实验室用 H_2 还原 m g CuO，加热一段时间后，停止加热，冷却称重得残留固体质量为 n g。实验过程中共用去 w g H_2，则参加反应的 CuO 的质量分数为　　（　　）

(A) $\frac{5n}{4m}\times100\%$　(B) $\frac{40w}{m}\times100\%$　(C) $\frac{m-n}{m}\times100\%$　(D) $\frac{5(m-n)}{m}\times100\%$

【解析】 用可燃性气体还原金属氧化物时，先通还原性气体赶尽空气；实验结束前，要留有还原性气体保护还原的金属不被回流的空气氧化，所以气体的实际用量不能作为计算的依据。残留的固体可能是混合物（CuO 和 Cu，还可能有 Cu_2O），所以 A 也不对，$(m-n)$ 是失去的氧，必须代入方程式换算，CuO 的式量是氧原子相对式量的 5 倍，所以选 D。

【例4-2】 在 100 mL 混合液中，硝酸和硫酸物质的量浓度分别为 0.4 mol/L 和 0.1 mol/L，向该溶液中加入 1.92 g Cu 粉，加热，待完全反应后，所得溶液中 Cu^{2+} 物质的量浓度为　　（　　）

(A) 0.15 mol/L　　(B) 0.225 mol/L　　(C) 0.3 mol/L　　(D) 0.35 mol/L

【解析】 $n(Cu^{2+})=\frac{1.92\ g}{64\ g/mol}=0.03\ mol$，$n(NO_3^-)=0.1\ L\times0.4\ mol/L=0.04\ mol$，$n(H^+)=0.06\ mol$

$n(Cu^{2+}):n(H^+):n(NO_3^-)=0.03\ mol:0.06\ mol:0.04\ mol=3:6:4$，而反应式

$3Cu+8H^++2NO_3^- = 3Cu^{2+}+2NO\uparrow+4H_2O$ 中的 $n(Cu^{2+}):n(H^+):n(NO_3^-)=3:8:2$，题中提供的 H^+ 物质的量不足，给出的铜不能全部氧化，只能氧化 $\frac{2}{3}$，所以只能选 B。

以上两例给我们的启发是，对于计算题，我们的策略是，先进行估算，估算不能解决问题时再进行具体运算。

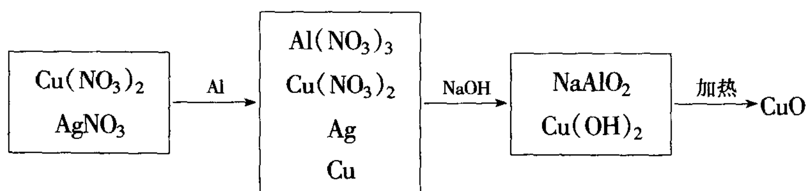
二、守恒法

1. 物质的量守恒

在化学变化中，相应元素的物质的量或原子个数是不变的。

【例4-3】 在 $c(NO_3^-)$ 等于 4 mol/L 的 $Cu(NO_3)_2$ 和 $AgNO_3$ 的 100 mL 混合液中，加入一定量的铝粉。充分反应后，过滤，将滤纸上的沉淀干燥后称量为 24.8 g，将此沉淀溶于稀盐酸中无气体产生；滤液中滴入 NaCl 溶液无现象，然后加入过量的稀 NaOH 溶液得到沉淀，过滤，将沉淀物用酒精灯加热，冷却称重为 4.0 g。求参加反应的铝的质量。

【解析】 根据题给条件，反应的变化过程如下框图表示：

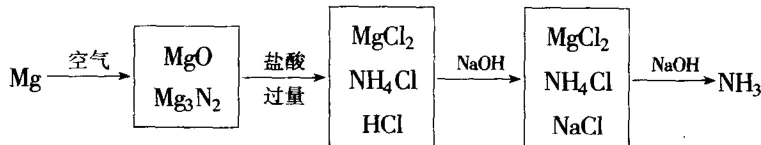


以物质的量为中心的计算是一种重要思想方法。设加进的铝的物质的量为 x mol，根据硝酸根守恒列式：$4\ \text{mol/L}\times 100\times 10^{-3}\text{L}=3x\ \text{mol}+\dfrac{4.0\ \text{g}}{80\ \text{g/mol}}\times 2$

解得 $x=0.1$ mol，加入的铝的质量为 2.7 g。

【例4-4】 将镁条在空气中燃烧后的全部产物溶解在 50 mL 1.8 mol/L 的盐酸中，以 20 mL 0.9 mol/L NaOH 溶液中和多余的盐酸，然后向此溶液中加入过量的 NaOH，把全部氨蒸发出来，用足量盐酸吸收。经测定氨的质量为 0.102 g。试计算镁条的质量。

【解析】 本题中有关物质的反应过程可表示如下：



设镁的质量为 x g，根据氯元素守恒列式如下：

$n(HCl)=2n(Mg)+n(NH_4Cl)+n(NaCl)$

$\Rightarrow 50\times 10^{-3}\text{L}\times 1.8\ \text{mol/L}=2\times\dfrac{x}{24}+20\times 10^{-3}\text{L}\times 0.9\ \text{mol/L}+\dfrac{0.102\ \text{g}}{17\ \text{g/mol}}\quad x=0.792\ \text{g}$

【评注】 对于一般计算题，先勾勒出题意框图，把题中的重要信息整体呈现出来，为解题提供思路，这是一种重要策略。

【例4-5】 在 1.00 L 1.00 mol/L NaOH 溶液中通入 16.8 L 标准状况下的 CO_2，计算所得溶液中含有的 $NaHCO_3$ 和 Na_2CO_3 的物质的量。

【解析】 反应的最终产物是 $NaHCO_3$ 和 Na_2CO_3。解决本题时可以根据钠元素和碳元素守恒解之。设 $NaHCO_3$ 的物质的量为 x mol，Na_2CO_3 的物质的量为：$\dfrac{1}{2}(1-x)$ mol，则

$x+\dfrac{1}{2}(1-x)=\dfrac{16.8\ \text{L}}{22.4\ \text{L/mol}}$，解得 $x=0.5$ mol

【例4-6】 过氧化钙是一种安全无毒的氧化物，通常含有 CaO，且带有数量不等的结晶水。为分析某过氧化钙样品的组成进行如下实验：

①称取 0.270 g 样品，灼烧使之完全分解，生成 CaO、O_2 和 H_2O，得到的 O_2 在标准状况下为 33.6 mL。

②另取 0.120 g 样品，溶于稀盐酸加热至沸，使生成的 H_2O_2 完全分解，然后将溶液中的 Ca^{2+} 完全转化为 CaC_2O_4 沉淀，经过滤洗涤后，将沉淀溶于热的稀硫酸，用 0.020 0 mol/L $KMnO_4$ 溶液滴定，共用去 31.0 mL $KMnO_4$ 溶液，化学方程式如下：

$5CaC_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 5CaSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$

(1) 写出 CaO_2 受热分解的化学方程式。

(2) 计算样品中 CaO_2 的质量分数。

(3) 计算样品中 $CaO_2 \cdot xH_2O$ 的 x 值。

【解析】 (1) 中的方程式依据题给条件比较容易写出：$2CaO_2 = 2CaO + O_2\uparrow$

(2) 根据(1)的方程式可以计算 $W(CaO_2) = \dfrac{\dfrac{33.6 \times 10^{-3}L}{22.4 L/mol} \times 2 \times 72 g/mol}{0.270 g} \times 100\% = 80\%$

(3) 样品相同，各组分的质量分数不变，根据元素守恒和电子转移数守恒列式计算：

$n(CaC_2O_4) = n(Ca^{2+}) = 31 \times 10^{-3} L \times 0.02 mol/L \times \dfrac{5}{2} = 0.001 55 mol$

其中 CaO_2 所含的 $n(Ca^{2+}) = \dfrac{0.12 g \times 80\%}{72 g/mol} = 0.001 33 mol$

$m(CaO) = (0.001 55 mol - 0.001 33 mol) \times 56 g/mol = 0.012 g$

$m(H_2) = 0.12 g - 0.12 g \times 80\% - 0.012 g = 0.012 g \Rightarrow$

$\dfrac{0.12 \times 80\%}{72} : \dfrac{0.012}{18} = 2:1 \Rightarrow x = \dfrac{1}{2}$

2. 电荷守恒

在离子化合物或电解质溶液中，阴离子所带负电荷总数与阳离子所带正电荷的总数相等，以及化合物中正负化合价的代数和相等。这就是电性守恒。

【例 4-7】 已知 HF 的酸性比 HCN 的酸性强。现有物质的量浓度和体积均相同的 NaF 和 NaCN 两种溶液，已知前者溶液中离子数目为 n_1，后者溶液中离子数目为 n_2。下列关系正确的是 (　　)

(A) $n_1 = n_2$　　(B) $n_1 > n_2$　　(C) $n_1 < n_2$　　(D) 无法比较

【解析】 有人从定性角度分析：因为 $c(Na^+)$ 两溶液无差别，$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$ ①，$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$ ②$\Rightarrow A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$，消耗的 A^- 离子数目与生成的 OH^- 离子数相等，所以选 A。

若从电荷守恒角度出发，下列两式必然成立：$c(Na^+) + c(H^+)_1 = c(F^-) + c(OH^-)_1$ ③，$c(Na^+) + c(H^+)_2 = c(CN^-) + c(OH^-)_2$ ④。因为 HF 的酸性比 HCN 酸性强，③式向右的倾向比④式大，故知 $c(H^+)_1 > c(H^+)_2 \Rightarrow c(Na^+) + c(H^+)_1 > c(Na^+) + c(H^+)_2$，所以选 B。

究竟谁对？其实选 A 是错误的，错在忽视了两酸电离程度的差异性。**电性守恒法体现了整体性思维方法，是高度综合性的表现，简洁，准确。**

【例 4-8】 在硫酸铝、硫酸钾和明矾的混合液中，如果 $c(SO_4^{2-}) = 0.2 mol/L$，当加入等体的 0.2 mol/L 的 KOH 溶液时，生成的沉淀恰好溶解，那么原混合物中 K^+ 的物质的量浓度为多少？

【解析】 加入等体积 0.2 mol/L KOH 溶液时，生成的沉淀恰好溶解，那么溶液中只有两种盐：硫酸钾和偏铝酸钾。由此可列出电性守恒式为：$c(K^+) + c(H^+) = 2c(SO_4^{2-}) + c(AlO_2^-) + c(OH^-)$。作为近似处理，忽略 $c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$，则有 $c(K^+)\cdot V + 0.2V = 0.2 \times 2V + \frac{0.2}{4}V$。

解得 $c(K^+) = 0.25$ mol/L。

3. 电子守恒

在氧化还原反应中，氧化剂与还原剂得失电子数相等，在电解池和原电池中阴阳极或正负极上得失电子数相等，并且电子得失与电解阴阳离子的电荷总数之间也有守恒关系。利用这些相等关系进行计算，能简化计算过程。

【例 4-9】 用 Pt 电极电解 1 L 含 K_2SO_4 和 $CuSO_4$ 的混合液，一段时间后，在两极上都收集到 11.2 L 气体(SPT)。请回答：

(1) 原混合溶液中 Cu^{2+} 的物质的量浓度是多少？

(2) 如果不考虑溶液的体积变化，电解后溶液的 pH 是多少？

【解析】 (1) 以惰性材料电解 K_2SO_4 和 $CuSO_4$ 的混合液，阳极只有 O_2，阴极先析出 Cu，后逸出 H_2。设析出的 Cu 的物质的量为 x，则阳极：$2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2\uparrow$

阴极：$Cu^{2+} + 2e = Cu$　　$2H^+ + 2e = H_2\uparrow$

由于两极上电子得失数相等，可列下面的守恒式：

$$\frac{11.2\ L}{22.4\ L/mol} \times 4 = \frac{11.2\ L}{22.4\ L/mol} \times 2 + 2x\ mol$$　解得 $x = 0.5$ mol。

$$c(Cu^{2+}) = \frac{0.5\ mol}{1\ L} = 0.5\ mol/L$$

(2) 电解最终溶液中只有 K_2SO_4 和 H_2SO_4，而 H_2SO_4 的物质的量浓度与 $CuSO_4$ 的物质的量浓度相等，所以 $c(H^+) = 0.5\ mol/L \times 2 = 1\ mol/L$，$pH = -\lg c(H^+) = 0$

【例 4-10】 把密度为 1.68 g/mL 的液态 S_2Cl_2 10 mL 溶于石油醚(一种溶剂)中，得到 100 mL 溶液，把它慢慢加入到 50 mL 3.2 mol/L 的 SO_2 水溶液中，振荡使之充分反应，当加入的 S_2Cl_2 溶液为 64.3 mL 时，恰好完全反应。生成物用氢氧化钾中和后，完全转化为 KCl 水溶液和一种二元含氧酸钾盐晶体。试通过计算确定 S_2Cl_2 和 SO_2 在水溶液中反应的化学方程式。

【解析】 解决本题的关键是确定产物的化学式。反应产物加 KOH 中和得 KCl 和另一种含氧酸钾盐，所以反应产物为 HCl 和一种含氧酸。根据同种元素之间发生的氧化还原反应的基本规律，可写出基本原理反应式：$S_2Cl_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow HCl + H_2S_yO_z$。发生的是为归中反应，$SO_2$ 降低的化合价必与 S_2Cl_2 中硫升高的化合价相等。设 $H_2S_yO_z$ 中的硫的化合价为 x，根据价态守恒原理，必有 $n(SO_2) \times (4-x) = n(S_2Cl_2) \times (x-1) \times 2$

$$50 \times 10^{-3}\ L \times 3.2\ mol/L \times (4-x) = \frac{64.3\ mL \times \frac{10\ mL}{100\ mL} \times 1.68\ g/mL}{135\ g/mol} \times (x-1) \times 2 \Rightarrow x = 2.5。$$

结合硫的含氧酸知其为 $H_2S_4O_6$。所以反应方程式为：$S_2Cl_2 + 2SO_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2S_4O_6$。

4. 能量守恒

一个化学反应，只要初始态和最终态的物质相同，不论反应按何种过程进行，各过程热效应的代数和相同。此外，能量在转化和传递过程中应保持守恒。

【例 4-11】 已知气态乙炔的燃烧反应为：$C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)=2CO_2(g)+H_2O(g)$ $\Delta H=-1\,257\,kJ/mol$。试求乙炔在理论量的空气中燃烧时的火焰最高温度。已知 $CO_2(g)$、$H_2O(g)$、$N_2(g)$ 的平均摩尔热容 c_m 分别为 54.36 J/K·mol，43.57 J/K·mol，33.40 J/K·mol。

【解析】 设参加反应的 C_2H_2 为 1 mol，理论上需要的 O_2 量为 2.5 mol，按空气中 O_2 和 N_2 的体积比 1:4 计算，所需要理论量空气为 12.5 mol，完全燃烧后气体的组成为 2 mol CO_2、1 mol H_2O 和 10 mol N_2。假设反应释放的能量全部用来使反应后的气体从 25℃升高到 T，也就是火焰的最高温度。根据能量守恒原理，可列守恒式为：

$-1\,257\times10^3\,J=[2\,mol\,c_m(CO_2)+1\,mol\,c_m(H_2O)+10\,mol\,c_m(N_2)]\cdot(298.3\,K-T)\Rightarrow$ $T=2\,883\,K$。

三、归一化法

化学计算中常出现题给数据不足或没有具体数据的习题，这类题目采用常规解法往往思路不通，或难以奏效。为了解题的简便，把被研究的物质作为单位 1 进行解题，有它的独到之处。

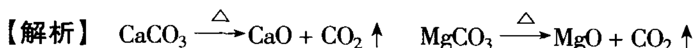
【例 4-12】 向 3 份体积均等，浓度均为 0.05 mol/L 的 $Ca(OH)_2$ 溶液中，分别加入 0.1 mol/L的 H_3PO_4 溶液，反应后分别生成 $Ca_3(PO_4)_2$、$CaHPO_4$、$Ca(H_2PO_4)_2$，则所需 H_3PO_4 溶液的体积比为　　(　　)

(A) 1:2:3　　(B) 3:2:1　　(C) 1:3:2　　(D) 2:3:6

【解析】 加入的 H_3PO_4 无论生成哪种盐，都必须把 $Ca(OH)_2$ 中和掉，所以选准钙元素为参照标准。不难看出应选 D。

【例 4-13】 由 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 组成的混合物高温加热到质量不再减少时，残留物的质量是原混合物质量的一半，则残留物中钙、镁两元素的物质的量比为　　(　　)

(A) 3:1　　(B) 1:3　　(C) 2:3　　(D) 3:2

【解析】 

$CaCO_3 \xrightarrow{\triangle} CaO+CO_2\uparrow$　　$MgCO_3 \xrightarrow{\triangle} MgO+CO_2\uparrow$

设残留物中钙和镁两元素的物质的量之比为 $1:x$，则 $56+40x=44\times1+44x$（残留的固体与放出气体质量相等）。解得 $x=3$，故选 B。

【例 4-14】 为了制取 O_2，取一定质量的 $KClO_3$ 和 MnO_2 共热，开始时 MnO_2 在混合物中质量分数为 0.25，若 MnO_2 含量提高到 0.3，则 $KClO_3$ 的分解百分率为　　(　　)

(A) 43.3%　　(B) 56.7%　　(C) 40%　　(D) 60%

【解析】 MnO_2 是反应的催化剂，反应前后质量不变。它的质量分数由 0.25 提高到 0.3，说明反应前后混合物质量必然发生了变化。反应后质量减少了，减少的质量就是放出的氧气质量。若把质量不变的 MnO_2 视为单位 1，由它沟通未知的 $KClO_3$ 及反应用去的 $KClO_3$ 等质量关系。选 MnO_2 为 1 克，反应前混合物的质量为 $1\div0.25=4(g)$，其中 $KClO_3$

质量为 3 g，反应后混合物的质量为 $1\div0.3=\frac{10}{3}(g)$；$4-\frac{10}{3}=\frac{2}{3}(g)$为放出的氧气质量。

$$KClO_3\%=\frac{\frac{2}{3}\times\frac{1}{32}\times\frac{2}{3}\times122.5}{3}\times100\%=56.7\%$$　故选 B。

四、极值法

极值法，即从极限角度进行思考分析，结合题给条件和有关基础知识，分析出所要回答问题的最大或最小值，从而确定问题的取值区间。

【例 4－15】 将 NO、NO_2、O_2 混合后，倒置于水槽中，完全溶解，无气体剩余，假设液体只进入试管里，不向外流出，则所得溶液的物质的量浓度 M 为　（　）

(A) $0<M<\frac{1}{22.4}$ mol/L　　(B) $\frac{1}{28}$ mol/L $<M<\frac{1}{39.3}$ mol/L

(C) $\frac{1}{28}$ mol/L $<M<\frac{1}{24}$ mol/L　　(D) $\frac{1}{39.2}$ mol/L $<M<\frac{1}{28}$ mol/L

【解析】 我们首先考虑气体溶解生成的硝酸最高的物质的量浓度和最低的物质的量浓度。要使硝酸浓度最高，无疑是，$V(NO_2):V(O_2)=4:1$，$M=\frac{\frac{4}{5}V}{22.4V}$ mol/L $=\frac{1}{28}$ mol/L；最低浓度是 $V(NO):V(O_2)=4:3$，$c(HNO_3)=\frac{\frac{4}{7}V}{22.4V}$ mol/L $=\frac{1}{39.2}$ mol/L。实际情况是，NO_2、NO、O_2 可能都有，即 M 的取值范围是：$\frac{1}{39.2}$ mol/L $<M<\frac{1}{28}$ mol/L。故选 D。

【例 4－16】 在 500 mL 可能含有 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的溶液中放入 9 g 铁粉，反应完全后过滤，所得固体干燥后质量为 10 g。滤液中的金属离子用 0.3 mol NaOH 恰好使它们完全沉淀。试求溶液中金属离子物质的量浓度。

【解析】 解题之前，先得判断一下有几种可能性。运用假设法，如果金属离子全是 Fe^{3+}，只溶解铁，固体质量不会增加；如果全是 Cu^{2+}，所余固体是析出的铜与溶解的铁增减的结果，$Cu^{2+}+Fe=\!=\!=Cu+Fe^{2+}$。溶解的铁的物质的量为：$0.3\times\frac{1}{2}=0.15(mol)$。所需要的铁粉质量为 8.4 g，铁粉是过量的。最终所得固体质量：$9-8.4+0.15\times64=10.2(g)>10\,g$，所以溶液中 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 两种离子都有。

设原溶液中 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的物质的量分别为 x mol 和 y mol，可列如下质量方程和电性守恒方程：

$3x+2y=0.3$　①　　$9-\left(\frac{1}{2}x+y\right)\times56+64y=10$　②

解得 $x=0.005$ mol，$y=0.142\,5$ mol。

$\therefore$　$c(Fe^{3+})=0.01$ mol/L，$c(Cu^{2+})=2.85$ mol/L

五、差量法

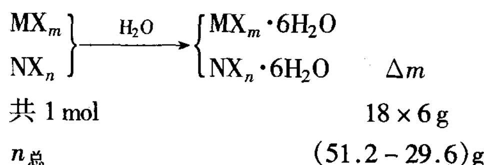
差量法是根据化学反应前后物质的某个物理量的差异（“理论差量”）和根据题给条件

找出题中的“实际差量”，列出相应的比例式，然后进行解题的一种常用方法。差量可以是质量差、体积差(压强差)、物质的量差等。

1．质量差

【例 4－17】 以等物质的量混合的两种同价态的无水金属卤化物(含同种卤素)29.6 g，溶于水后，可以结晶出这两种卤化物的六水合物共 51.2 g。将这种水合物的混合物强热灼烧变成同种价态的氧化物的混合物 13.1 g。如果向原混合物溶液中加入过量氢氧化钠溶液后，得到沉淀，滤出，洗净，高温灼烧后称重为 8.0 g。试推导这两种金属卤化物的化学式。

【解析】 设两种金属卤化物的化学式为 MX_m 和 NX_n，总物质的量为 $n_{总}$，摩尔质量分别为 M、N、x 表示。



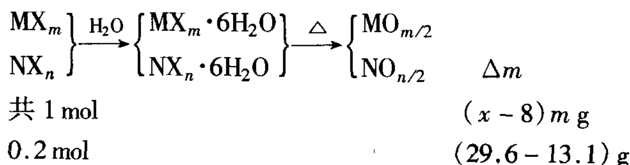
$$\left.\begin{matrix}MX_m\\NX_n\end{matrix}\right\}\xrightarrow{H_2O}\left\{\begin{matrix}MX_m\cdot 6H_2O\\NX_n\cdot 6H_2O\end{matrix}\right.\qquad \Delta m$$

共 1 mol　　　　18×6 g

$n_{总}$　　　　$(51.2-29.6)$ g

$n_{总}=0.2$ mol，即两种卤化物各 0.1 mol

根据无水卤化物最后变为氧化物的质量变化列出关系式，确定 m 和 x。



$$\left.\begin{matrix}MX_m\\NX_n\end{matrix}\right\}\xrightarrow{H_2O}\left\{\begin{matrix}MX_m\cdot 6H_2O\\NX_n\cdot 6H_2O\end{matrix}\right\}\xrightarrow{\triangle}\left\{\begin{matrix}MO_{m/2}\\NO_{n/2}\end{matrix}\right.\qquad \Delta m$$

共 1 mol　　　　$(x-8)m$ g

0.2 mol　　　　$(29.6-13.1)$ g

解得 $x=\dfrac{82.5}{m}+8$。m 为 2,3,4,5,6，用待定系数法确定，只有当 $m=3$ 时，$x=35.5$ 符合题意。

两种途径得到的金属氧化物的质量不等，$MX_3\cdot 6H_2O\xrightarrow{\triangle}M(OH)_3\xrightarrow{\triangle}M_2O_3(13.1\ g)$

MX_3+NaOH(过量)$\rightarrow M(OH)_3\xrightarrow{\triangle}M_2O_3(8\ g)$，$13.1\ g-8\ g=5.1\ g$ 的氧化物所对应的氢氧化物有两性氢氧化物，三价金属氢氧化物为两性氢氧化物的有 $Cr(OH)_3$、$Al(OH)_3$、$Ga(OH)_3$。

$Mr(M_2O_3)=\dfrac{8}{0.05}=160\Rightarrow M=56$；M 为铁；$Mr(N_2O_3)=\dfrac{5.1}{0.05}=102\Rightarrow N=27$，N 为 Al。

2．体积差

【例 4－18】 11.5 mL 某气态烃与过量的氧气混合点燃爆炸后，气体体积减少了 34.5 mL。再用 KOH 溶液吸收后，气体体积又减少了34.5 mL(气体体积均在标准状况下测定)，求此烃的化学式。

【解析】 设烃的化学式为 C_xH_y，标准状况下水的体积忽略不计。

根据阿伏加德罗定律，$n(C_xH_y):n(CO_2)=11.5:34.5=1:3\Rightarrow x=3$。

$C_xH_y(g)+\left(x+\dfrac{y}{4}\right)O_2(g)\rightarrow xCO_2(g)$根据题中提供的体积差求解。

$1\qquad \left(x+\dfrac{y}{4}\right)\qquad x\qquad 1+\dfrac{y}{4}$

11.5 mL　　34.5　　34.5 mL

$1:\left(1+\frac{y}{4}\right)=11.5:34.5$　解得 $y=8$。烃的化学式为 C_3H_8。

3. 物质的量差

【例 4-19】 在一个固定容积的密闭容器中放入 3 mol X 气体，2 mol Y 气体，一定条件下发生下列反应：$4X(g)+4Y(g)\rightleftharpoons 3Q(g)+nR(g)$　达到平衡后，容器内温度与起始时相同，混合气体压强比原来增大 10%，X 减少$\frac{1}{3}$ mol，求 n 值为多少？

【解析】 根据改变压强平衡移动原理知 $(3+n)>(4+4)$

$4X(g)+4Y(g)\rightleftharpoons 3Q(g)+nR(g)$　　物质的量增加值

4　　$3+n-(4+4)=n-5$

$3\times\frac{1}{3}$　　$(3+2)\times 10\%$　　解得 $n=7$

【例 4-20】 取 3.4 g 只含羟基，不含其他官能团的液态饱和多元醇，置于 5.00 L 氧气中，经点燃，醇完全燃烧。反应后气体体积减少 0.56 L。将气体经碱石灰吸收，体积又减少了 2.8 L(所有气体均在标准状况下测定)。

(1) 通过计算确定醇的化学式。

(2) 由以上数值能不能确定该醇的化学式？你的理由是什么？

(3) 若多元醇的任意一个羟基换成一卤原子，所得到的卤代物都只有一种，试写出该饱和多元醇的结构简式。

【解析】 本题既可以根据差量法求解，也可以运用守恒法解答。

解法一　运用差量法求解。设该饱和多元醇的化学式为 $C_nH_{2n+2}O_m$（n、m 均为正整数）

(1) $C_nH_{2n+2}O_m+\frac{3n+1-m}{2}O_2\longrightarrow nCO_2+(n+1)H_2O$　　Δn(减少)

$(14n+2+16m)$ g　　n mol　　$\frac{n+1-m}{2}$ mol

3.40 g　　$\frac{2.80\ \text{L}}{22.4\ \text{L/mol}}$　　$\frac{0.56\ \text{L}}{22.4\ \text{L/mol}}$

$\frac{(14n+2+16m)\text{g}}{3.40\ \text{g}}=\frac{n\ \text{mol}}{0.125\ \text{mol}}=\frac{(n+1-m)\ \text{mol}}{2\times 0.025\ \text{mol}}$　解得 $n=5, m=4$，醇的化学式为 $C_5H_{12}O_4$

(2) 能确定，已满足了最大饱和度。

(3) 根据题意知该多元醇的结构式为 $C(CH_2OH)_4$

解法二　运用质量守恒法解答。

有机物的质量 + 反应的氧气质量 = 生成的 CO_2 质量 + 生成水的质量

$3.4\ \text{g}+\frac{3.36\ \text{L}}{22.4\ \text{L/mol}}\times 32\ \text{g/mol}=\frac{2.8\ \text{L}}{22.4\ \text{L/mol}}\times 44\ \text{g/mol}+m(H_2O)\Rightarrow m(H_2O)=2.7\ \text{g}$

$n(CO_2):n(H_2O)=\frac{2.8\ \text{L}}{22.4\ \text{L/mol}}:\frac{2.7\ \text{g}}{18\ \text{g/mol}}=0.125:0.15\Rightarrow n(C):n(H)=5:12$

初步确定为 $C_5H_{12}O_n$，再根据反应前后氧元素的质量守恒求解。

设 3.4 g 醇中氧的质量为 x g，下式必成立：

$x\ \text{g}+\frac{3.36\ \text{L}}{22.4\ \text{L/mol}}\times 2\times 16\ \text{g/mol}=0.125\ \text{mol}\times 2\times 16\ \text{g/mol}+0.15\ \text{mol}\times 16\ \text{g/mol}$

解得 $x=1.6\,g \Rightarrow n(O)=0.1\,mol, n(C):n(H):n(O)=0.125:0.15:0.1=5:12:4$
即醇的化学式为 $C_5H_{12}O_4$。守恒法解答更简洁。

六、终态处理法

不考虑反应的具体细节与全过程，只从反应的最终结果去解决问题的方法。

【例 4-21】 在 Fe 和 Fe_2O_3 的混合物 15 g 中加入稀硫酸 150 mL，放出 $H_2$1.68 L(SPT)，当反应停止时，Fe 和 Fe_2O_3 均无剩余，且溶液中无 Fe^{3+} 离子存在。为了中和溶液中过量的 H_2SO_4，并使 Fe^{2+} 离子完全转化为 $Fe(OH)_2$ 沉淀，共消耗掉 3 mol/L NaOH 溶液 200 mL。计算 H_2SO_4 的物质的量浓度。

【解析】 Fe 和 Fe_2O_3 与稀 H_2SO_4 反应后生成 $FeSO_4$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$，过量 Fe 与 $Fe_2(SO_4)_3$ 反应生成 $FeSO_4$，并使 Fe^{2+} 离子完全转化为 $Fe(OH)_2$ 沉淀，溶液中最终只有 Na_2SO_4，而 Na_2SO_4 可由提供的 NaOH 求得。即 $n(Na_2SO_4)=n(H_2SO_4)=\frac{1}{2}n(NaOH)=\frac{1}{2}\times 3\,mol/L\times 0.2\,L=0.3\,mol$

$c(H_2SO_4)=2\,mol/L$

【例 4-22】 1.92 g 铜片投入一定量浓硝酸中，铜完全溶解，生成的气体颜色越来越浅，共收集到标准状况下气体 0.672 L。将盛有此气体的容器倒扣在水中，通入标准状况下一定体积的氧气，恰好使气体完全溶于水中，求通入氧气的体积为多少升？

【解析】 $Cu+HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2+NO_x\uparrow$　　$NO_x+O_2+H_2O \rightarrow HNO_3$，完全可以看成是氧气氧化了铜。

$$V(O_2)=\frac{1.92\,g}{64\,g/mol}\times\frac{1}{2}\times 22.4\,L/mol=0.336\,L$$

七、等效法

解决化学平衡计算，往往需要建立一个等效态模型，因为任何一个可逆反应的平衡状态只与反应条件有关，与反应的途径无关。

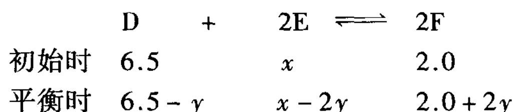
【例 4-23】 在一个容积固定的反应器中，有一个左右滑动的密封隔板，两侧分别进行如图所示的可逆反应，各物质的起始加入物质的量如下：A、B、C 均为 4.0 mol，D 为 6.5 mol，F 为 2.0 mol。设 E 的物质的量为 x mol。当 x 在一定范围内变化时，均可以通过调节反应器的温度，使两侧反应达到平衡并且隔板恰好处于反应器的正中位置。

请填写以下空白。

(1) 若 $x=4.5$，则右侧反应在起始时间向________(填“正反应”或“逆反应”)方向移动，欲使起始反应维持向该反应方向进行，则 x 的最大值应小于________。

(2) 若 x 分别为 4.5 和 5.0，在这两种情况下，当反应达到平衡时，A 的物质的量________(填“相等”、“不相等”或“不能确定”)，理由是________________。

【解析】 设达到平衡时 E 的消耗量为 $2y$ mol。



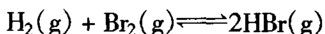
	D	+	2E	⇌	2F
初始时	6.5		x		2.0
平衡时	$6.5-y$		$x-2y$		$2.0+2y$

因为左边是一个分子数不变的反应，总物质的量均为 12 mol，所以达到平衡时，右侧反应需要满足：

$$\begin{cases}(6.5-y)+(x-2y)+(2.0+2y)=12\\ x-2y>0\end{cases} \qquad x<7.0$$

答案整理如下：(1) 正反应，7.0；(2) 不相等，因为这两种情况是在两个不同温度下达到化学平衡的，平衡态不同，所以 A 的物质的量也不同。

【例 4-24】 在一个固定体积的密闭容器中，保持一定温度进行如下反应：



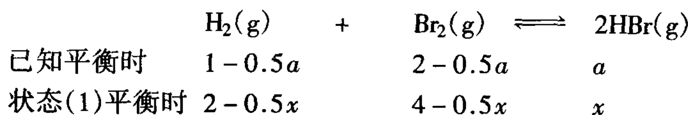
$H_2(g)+Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$

已知加入 1 mol H_2 和 2 mol Br_2 时，达到平衡后生成 a mol HBr，在相同条件且保持平衡时各组分的百分含量不变，对下列编号(1)～(3)的状态，填写表中空白。

编号	起始状态(mol)			平衡时 HBr 物质的量
	H_2	Br_2	HBr	
已知	1	2	0	a
(1)	0.5	1	0	
(2)			1	$0.5a$
(3)	n	$m(m\geqslant 2n)$		

在(3)的推算过程中，设起始状态时 HBr 物质的量为 x，平衡时 HBr 物质的量为 y，请写出 x、y 依据的两个比例式。

【解析】 设状态 1 达到平衡时 HBr 的物质的量为 x。



	$H_2(g)$	+	$Br_2(g)$	⇌	$2HBr(g)$
已知平衡时	$1-0.5a$		$2-0.5a$		a
状态(1)平衡时	$2-0.5x$		$4-0.5x$		x

由此得关系式：$\dfrac{2-0.5a}{4-0.5x}=\dfrac{a}{x}$ $\dfrac{1-0.5a}{2-0.5x}=\dfrac{a}{x} \Rightarrow x=2a$。

状态(2)给出平衡时 HBr 物质的量为 $0.5a$，如果起始反应物只有 H_2 和 Br_2，它们的物质的量应分别为 0.5 mol 和 1 mol，就与已知条件相当。然而状态(2)并不是由 H_2 和 Br_2 起始的，而是由 H_2、Br_2、HBr 的混合气起始的，其中 HBr 的物质的量是 1 mol，这就相当于反应向正反应方向进行，H_2 和 Br_2 都减少 0.5 mol，因此起始时 H_2 的物质的量为 0.5 mol − 0.5 mol = 0，Br_2 的物质的量为 1 mol − 0.5 mol = 0.5 mol。

状态(3)由已知状态知，反应从左向右进行，H_2 和 Br_2 的起始物质的量 1:2，平衡后各组分的质量分数与已知状态相同。设状态(3)起始时 HBr 的物质的量为 x，平衡时 HBr 的物质的量为 y，则状态(3)起始时相当于 H_2 的物质的量为 $(m+0.5x)$，Br_2 的物质的量为 $(n+0.5x)$，HBr 的物质的量为零，由此得出关系：$\dfrac{m+0.5x}{n+0.5x}=\dfrac{1}{2}$

解得 $x=2(n-2m)$，平衡时与已知状态比较 $\frac{m+0.5x-0.5y}{1-0.5a}=\frac{y}{a}$ 解得 $y=(n-m)a$。

答：(1) $2a$ (2) 0，0.5 (3) $2(n-2m)$，$(n-m)a$

八、中路突破法

中路突破法是用来快速处理两种物质不知道按什么量相混合，而以等物质的量相混合的结果作参照标准，结合题给量去判断是甲过量，还是乙过量的一种解题方法。

【例 4-25】 18.4 g NaOH 和 $NaHCO_3$ 固体混合物，在密闭容器中加热到 250℃，经充分反应后排出气体，冷却后称得剩余固体质量为 16.6 g，则原混合物的组成为 ( )

(A) $n_{NaOH}<n_{NaHCO_3}$　　(B) $n_{NaOH}=n_{NaHCO_3}$

(C) $n_{NaOH}>n_{NaHCO_3}$　　(D) 两者任意比混合

【解析】 18.4 g − 16.6 g = 1.8 g。它全是水，还是有水、有二氧化碳？不得而知。我们假设：$n_{NaOH}=n_{NaHCO_3}$，$NaOH+NaHCO_3 = Na_2CO_3+H_2O$，那么混合物的质量为 $\frac{1.8}{18}\times[84+40]=12.4(g)<18.4(g)$，说明必有反应物剩余，所以选 C。

九、平均值法

平均值法是一种将数学平均原理应用于化学计算的解题方法。它的特点是"抓中间，定两边"。平均值包括平均相对分子质量、平均相对原子质量和混合物的平均组成等。

【例 4-26】 常温下，一种烷烃 A 和一种单烯烃 B 组成的混合气体中分子最多只含 4 个碳原子，且 B 分子的碳原子数比 A 分子多。

(1) 将 1 L 该混合气体充分燃烧，在同温、同压下得到 2.5 L CO_2 气体。试推断原混合气体中 A 和 B 所有可能的组合及其体积比，将结果填入下表

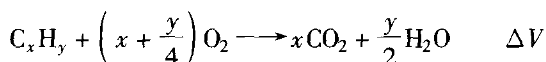
组合编号	A 的分子式	B 的分子式	A 和 B 的体积比($V_A:V_B$)

(2) 120℃时取 1 L 该混合气体与 9 L O_2 混合，充分燃烧，当恢复到 120℃和燃烧前的压强时，体积增大 6.25%。试通过计算确定 A 和 B 的分子式。

【解析】 (1)题给条件知混合烃中碳原子的平均值为 2.5，即 $C_{2.5}H_y$。由 B 比 A 分子中碳数多可推断，混合气体中的烷烃可能为甲烷或乙烷，与三碳或四碳烯组成混合烃，没有任何信息可以确定氢的具体含量，所以应有四种组合。填于下表

组合编号	A 的分子式	B 的分子式	A 和 B 的体积比($V_A:V_B$)
①	CH_4	C_3H_6	1:3
②	CH_4	C_4H_8	1:1
③	C_2H_6	C_3H_6	1:1
④	C_2H_6	C_4H_8	3:1

(2) 由体积差量法确定分子式中平均氢原子个数：



$1 \quad \left(x+\frac{y}{4}\right) \quad x \quad \frac{y}{2} \quad \frac{y}{4}-1 \qquad \frac{y}{4}-1=10\times6.25\% \quad y=6.5$

由平均值法，可以确定 A、B 的分子式为上表中的②或④。

十、十字交叉法

十字交叉法的解题方法原理与中间值法相同。中间值法一般用于定性判别可能有哪些情况，不具体确定对象的具体量，而十字交叉法可用来确定对象的具体量，或相对量，可将一元方程转化为比例，把乘除转化为加减运算。其具体运算形式如下：

$x_1 \qquad x_2-\bar{x}$

$\qquad \bar{x}$

$x_2 \qquad \bar{x}-x_1$

$(x_1<\bar{x}<x_2)$运算简捷。在二元混合物中，中间值法适用的十字交叉法也适用。

【例 4-27】 在空气中加热含 Cu 和 $Cu(NO_3)_2$ 的混合物，经充分加热反应完全后，称重发现混合物的质量没有变化，求原混合物中 Cu 的质量分数。

【解析】 在空气中加热发生两个反应：$2Cu+O_2 \xrightarrow{\triangle} 2CuO$，$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{\triangle} 2CuO+4NO_2+O_2$

由于反应前后质量不变，运用十字交叉法求解十分简便。

Cu　64　　108

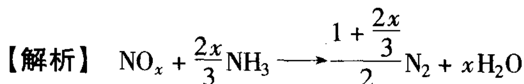
　　　80

$Cu(NO_3)_2$　188　　16

$n(Cu):n[Cu(NO_3)_2]=108:16=27:4 \qquad \frac{m(Cu)}{m[Cu(NO_3)_2]}=\frac{64\times27}{188\times4}=\frac{108}{47}$

$m(Cu)=\frac{108}{108+47}\times100\%=69.7\%$

【例 4-28】 工业尾气中氮的氧化物是造成大气污染的主要来源。为了保护环境，工业上常通入氨气发生如下反应：$NO_x+NH_3 \longrightarrow N_2+H_2O$，从而使之转化为无毒的 N_2。现有 NO_2、NO 的混合气体 3 L，可用同温同压下 3.5 L NH_3 恰好使其完全转化为 N_2。求原混合气中 NO_2 和 NO 的物质的量之比。



$1 \qquad \frac{2x}{3}$

$3 \qquad 3.5 \qquad x=1.75$

再运用十字交叉法求出 NO_2 与 NO 的比：

NO　1　　0.25

　　1.75　　　$n(NO_2):n(NO)=3:1$

NO_2　2　　0.75

十一、量质分析法

量质分析法是处理物质间相互作用的一种有效方法。从具体物质的性质出发，结合条件和物质的量，分析可能发生的反应，作出判断，解决问题。既要考虑物质的量，又要考虑物质的性质，能够有效地防止犯片面性的错误。紧紧抓住化学过程这一基本要素，就可以化解难题。

【例 4－29】 充分煅烧 50 g 硫铁矿粉末，将生成的二氧化硫跟 24 g 氧气混合，并使其在一定条件下反应。将反应后的气体先用冰水冷却，得到 40 g 无色晶体，再将剩余气体通入足量的氢硫酸溶液中，生成 44 g 淡黄色沉淀，求 SO_2 的转化率。

【解析】 我们不知道 50 g 硫铁矿的纯度，就无法直接由硫铁矿燃烧求生成 SO_2 的总量。由 $FeS_2 \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3$，这期间发生的反应还有①$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$，②$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$。也就是说，燃烧生成物 SO_2 在两个方面有消耗，一是转化为 SO_3，二是氧化硫化氢。充入的氧气也有两个途径消耗：③$SO_2 \xrightarrow{O_2} SO_3$，④$H_2S \xrightarrow{O_2} S + H_2O$　由反应③消耗的氧气量为 $\frac{40\ g}{80\ g/mol} \times 16\ g/mol = 8\ g \Rightarrow$ 转化的 SO_2 为 32 g。

反应④消耗的氧为 24 g－8 g＝16 g。16 g 氧气氧化生成的单质硫的质量为：

$\left(\frac{16\ g}{32\ g/mol} \times 4 \div 2\right) \times 32\ g/mol = 32\ g$　由 $44\ g - 32\ g = 12\ g \Rightarrow$ 由②求 SO_2 为

$\frac{12\ g}{32\ g/mol} \times \frac{1}{3} \times 64\ g/mol = 8\ g \Rightarrow SO_2$ 的转化率 $= \frac{32\ g}{32\ g + 8\ g} \times 100\% = 80\%$

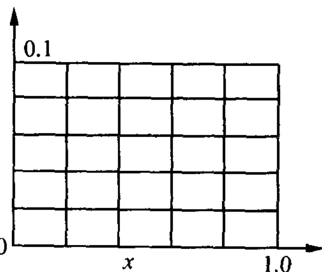
分析化学过程，揭示化学计算的内涵，理顺其中的质与量以及它们之间的逻辑关系，是正确解决化学计算题的基础。

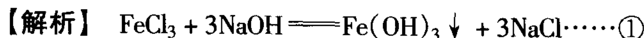
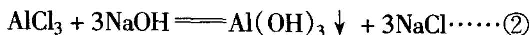
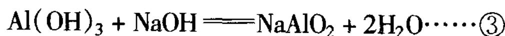
【例 4－30】 现有 $AlCl_3$ 和 $FeCl_3$ 混合溶液，其中有 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的物质的量之和为 0.1 mol，在此溶液中加入 90 mL 4 mol/L 的 NaOH 溶液，使其充分反应，设 Al^{3+} 物质的量与总物质的量的比值为 x。

(1) 根据反应的化学方程式计算 $x = 0.4$ 时，溶液中产生的沉淀是什么？物质的量有多少？

(2) 计算沉淀中只有 $Fe(OH)_3$ 的 x 取值范围，请在图中画出沉淀总量(mol)随 x(0→1)变化的曲线。

(3) 若 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的物质的量之和为 A mol（A 为合理数值），其他条件不变时，求沉淀中同时有 $Fe(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$ 的 x 的取值范围和各沉淀的物质的量（用含有 A、x 的式子表示）。



【解析】

$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl$……①

$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$……②

$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$……③

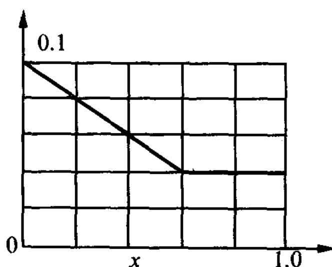
反应进行的情况以及生成的沉淀情况随 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的物质的量的多少以及加入 NaOH 的物质的量多少变化而变化。

$n(Al^{3+})+n(Fe^{3+})=0.1\,mol$, $\frac{n(Al^{3+})}{n(Al^{3+})+n(Fe^{3+})}=x$, $n(Al^{3+})=0.1x\,mol$, $n(Fe^{3+})=0.1(1-x)\,mol$,

反应中共用的 NaOH 的物质的量为：$n(NaOH)=90\times10^{-3}\,L\times4\,mol/L=0.36\,mol$。

(1) $x=0.4$ 时，将①②沉淀反应统一为：$M^{3+}+3OH^-=M(OH)_3\downarrow$ ……④，共消耗 $n(NaOH)=0.3\,mol$，由③知，又会消耗 0.04 mol NaOH，NaOH 供反应而有余，知其溶液中的沉淀物为 $Fe(OH)_3$，其物质的量为 0.06 mol。

(2) 要使沉淀物中只有 $Fe(OH)_3$，应该是铝元素以铝酸盐 AlO_2^- 存在于溶液中，溶液的反应式是 $2Fe^{3+}+Al^{3+}+10OH^-=2Fe(OH)_3+AlO_2^-+2H_2O$，由 $Al^{3+}\longrightarrow AlO_2^-$，需要 OH^- 的物质的量为 $0.4x$ mol。$n(Al^{3+})=0.4\,mol$，根据 OH^- 的物质的量进行恒算：$(0.1-0.1x)\times3+0.4x\leqslant0.36$，$0<x\leqslant0.6$。这说明以 $x=0.6$ 为转折点，当 $0<x\leqslant0.6$ 时，OH^- 过量或刚好能把铝元素转化成 AlO_2^-，沉淀只有 $Fe(OH)_3$，其物质的量为 $0.1(1-x)\,mol$；当 $0.6<x<1$ 时，生成的 $Al(OH)_3$ 只有部分被转化为 AlO_2^-，生成的沉淀物是 $Al(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_3$ 的混合物。由④式知消耗 NaOH 的物质的量为 0.3 mol，只多余 0.06 mol OH^-，所以最多只能溶解 0.06 mol $Al(OH)_3$，所以在 $0.6<x<1$ 这个区域内，生成的沉淀总量始终为 0.1 mol − 0.06 mol = 0.04 mol。作图如右：



(3) Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的物质的量之和由 0.1 变为 A，是由特殊到一般的转变。要求解决的问题是讨论 $Fe(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$ 同时在沉淀中存在时 x 的变化范围，和(2)正好相反。

$n(Al^{3+})+n(Fe^{3+})=A\,mol$, $n(Al^{3+})=Ax\,mol$, $n(Fe^{3+})=A(1-x)\,mol$，由④式知共消耗 OH^- 的物质的量为 $3A$ mol，过量的 NaOH 为 = 0.36 mol − $3A$ mol。要使沉淀物中 $Al(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_3$ 都有，那么，0.36 mol − $3A$ mol < Ax mol，$0<x<1$；所以必有以下不等式：$\frac{0.36}{A}-3<x<1$

各沉淀的量为：$n[Fe(OH)_3]=A(1-x)\,mol$；$n[Al(OH)_3]=[Ax-(0.36-3A)]\,mol=[Ax+3A-0.36]\,mol$

【例 4-31】 在 NaOH 的热溶液中加入足量的硫粉，发生反应生成 SO_3^{2-} 和 S^{2-}；生成物继续跟硫作用生成 S_x^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$，过滤除去过量的硫，向滤液中加入一定量 NaOH 溶液后再通入足量的 SO_2，SO_2 跟 S_x^{2-} 反应完毕完全转化为 $S_2O_3^{2-}$。求：

(1) 若有 m mol 硫经上述转化后，最终完全生成 $Na_2S_2O_3$，需要多少 SO_2 和 NaOH 物质的量?

(2) 若原热 NaOH 溶液中含 n molNaOH($n\geqslant6$)，则上述 m mol 硫的转化过程中生成的产物 Na_2S_x 中的 x 值是多少?

【解析】 本题是一道典型的量质结合题。如果不考虑中途损耗的话，即各步的转化是完全彻底的。基于这种思考，S 与 NaOH 溶液作用，$S+NaOH\longrightarrow SO_3^{2-}+S^{2-}+H_2O$，由 $S^{2-}+SO_2+H_2O\longrightarrow H_2S+SO_3^{2-}$，$SO_2+H_2S\longrightarrow S+H_2O$，$S+S^{2-}\longrightarrow S_x^{2-}$，$S+SO_3^{2-}\longrightarrow$

$S_2O_3^{2-}$,$S + NaOH + SO_2 \longrightarrow Na_2S_x + Na_2S_2O_3 + H_2O$,生成的 $Na_2S_2O_3$ 物质的量,只要反应的物质的量一样,生成的产品物质的量应该一样多,因此我们完全不必一步一趋,因为中间产物只是一种过度态物质,生成多少就消耗多少,所以按下式处理是等效的:

(1) $(2x-1)S + 6NaOH + 3SO_2 \longrightarrow 2Na_2S_x + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$,配平系数的依据是氧化还原反应中电子得失数目相等。在此反应中,S 只能下降,SO_2 中 S 的化合价上升,升降数目相等来决定方程式系数。也可以根据元素守恒来配平该反应方程。所以 NaOH 与 SO_2 的物质的量比为 2:1。此法简洁。如果按过程式来处理则有:

①$3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$ ②$2Na_2S + 2SO_2 + 2H_2O = 2H_2S + 2Na_2SO_3$

③$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$ 将①②中的 Na_2SO_3 与③中的 S 合成:④$3S + 3Na_2SO_3 = 3Na_2S_2O_3$ 由②③知反应过程中用的 SO_2 为 3 份,即 $n(NaOH):n(SO_2) = 2:1$。此法过程清晰。

由(1)式中的配平系数可列硫元素守恒式为:$m + 3 = 2x + 2 \quad x = \frac{1}{2}(m+1)$。

十二、分析数据,寻找规律

实验数据中往往隐藏着规律性知识。分析数据,提出假说,是科学发现的一种重要方法。开普勒分析整理第谷积累的大量数据,发现了行星三大定律,阿仑尼乌斯创立电离学说、哈伯的人工合成氨条件找寻,都是如此。

【例 4-32】 泡菜是我国北方人民广泛喜爱的一种菜肴,但在腌制过程中,一些硝酸盐在还原菌的作用下会产生一定量的亚硝酸盐。某校自然科学课外研究小组为了了解泡菜在腌制过程中亚硝酸盐含量变化及其高峰期出现的时间,以及泡菜在加热煮熟状态下亚硝酸盐含量变化的情况进行了如下的实验:

①选 1、2、3 号容量相同的泡菜坛,分别加入 0.6 kg 的新鲜莲花菜;②再在坛中加满煮沸过的质量分数为 10% 的 NaCl 溶液;③封坛前分别测量各坛中液体未加热和煮沸后亚硝酸盐的含量;④用水封坛,放在 15℃ ~ 20℃环境中;⑤以后每隔 4 天测量一次,直至泡菜腌熟能够食用为止,周期约 15 天。所得数据见表 1 和表 2

表 1 泡菜腌制过程中亚硝酸盐含量的变化(未加热)

时间 \ 亚硝酸盐含量 mg/kg	1 号坛	2 号坛	3 号坛
封坛前	0.15	0.15	0.15
第 4 天	0.6	0.2	0.8
第 8 天	0.2	0.1	0.6
第 12 天	0.1	0.05	0.2
第 16 天	0.1	0.05	0.2

表 2　未加热和加热情况下亚硝酸盐含量的对比

时间 \ 亚硝酸盐含量 mg/kg	未加热			加热煮沸后		
	1 号坛	2 号坛	3 号坛	1 号坛	2 号坛	3 号坛
封坛前	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
第 4 天	0.6	0.2	0.8	0.6	0.2	0.8
第 8 天	0.2	0.1	0.6	0.2	0.1	0.6
第 12 天	0.1	0.05	0.2	0.1	0.05	0.2
第 16 天	0.1	0.05	0.2	0.1	0.05	0.2

请根据表回答下列问题：

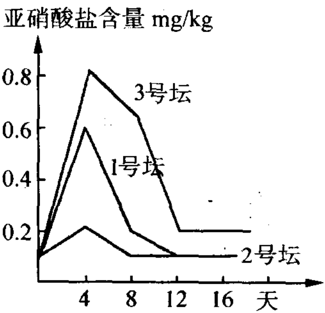
（1）在该项研究中，要取同样处置的 3 只坛的目的是什么？

（2）请根据表 1 中的数据，以时间为横坐标，亚硝酸盐含量为纵坐标，绘制 3 只坛内亚硝酸盐含量随时间变化趋势图。

（3）根据曲线及表 1、表 2 中的数据，你可以推理出什么结论？

（4）该项研究的设计存在着明显的缺陷，你认为是什么？

【解析】 实验研究的一个重要注意事项就是要尽量消除误差，增加实验次数是消除误差的有效方法，同时要进行对比实验。对比两表数据提出看法。数据虽然离散，但走向基本一致，先增后减，最终不变。



（1）减少误差，使结论更可靠。

（2）绘图如右图。

（3）①不同时期泡菜坛中亚硝酸盐的含量不同；②在腌制后的第 4 天，亚硝酸盐的含量达到最大量，以后亚硝酸盐含量下降；③第 12 天以后亚硝酸盐含量基本不变；④亚硝酸盐的含量与加热和不加热无关。

（4）该项研究的设计未设立对照。对照实验意义重大，不可忽视。

【例 4－33】 电解水 $2H_2O \xlongequal{} 2H_2 + O_2$，在阳极得 O_2、阴极得 H_2。从理论上讲，阴阳极生成气体的体积比为 2∶1。现将在某条件下电解 NaOH 溶液、H_2SO_4 溶液的实验数据列表如下：

时间/min	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
①阴极气体体积	6	12	20	29	39	49	56	65	75	85
①阳极气体体积	2	4	7	11	16	21	26	31	36	41
②阴极气体体积	6	12	20	27	34	42	50	58	68	74
②阳极气体体积	1	2	4	7	10	13	16	19	22	25

①是 NaOH 为电解质，②是 H_2SO_4 为电解质。电解 NaOH 溶液，自第 7 分钟后，每分钟内，阴、阳极生成的气体体积比为 2∶1，电解 H_2SO_4 溶液在 10 分钟内，阴阳极生成的气体体

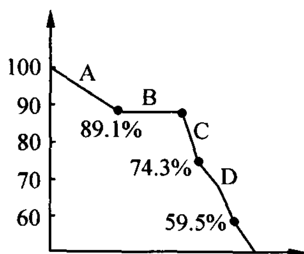
积都不是 2∶1，请找出可能的原因。

【解析】 按反应式 $2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$，电解生成的 H_2 和 O_2 体积比应该为 2∶1，实验结果表明，有时在单位时间内生成的气体体积比偏离 2∶1。电量不是导致偏离的原因。对比两电解质组成，①中 Na^+ 不可能参加放电，OH^- 参加放电，②中 H^+ 参加放电，SO_4^{2-} 参不参与放电，不得而知。阳极电解生成原子氧，可以复合成 O_2、O_3（生成 O_3 与介质性质之间的关系尚不清楚），也可以生成 H_2O、H_2O_2，H_2O_2 在碱中稳定性差，在稀酸中稳定性好，另外过氧链可以与 SO_4^{2-} 作用转移，生成 HSO_5^{4-}、$S_2O_8^{2-}$，所以电解 H_2SO_4 溶液，阴阳极气体体积偏离 2∶1 的原因可能有：$2SO_4^{2-} - 2e = S_2O_8^{2-}$，$SO_4^{2-} + H_2O - 2e = SO_5^{2-} + 2H^+$。

十三、数图结合法

数图结合，是一种重要的数学思想，它是代数与几何的有机结合。图形或曲线中隐藏着规律。解题时，首先要弄清图形或曲线的内涵。

【例 4-34】 固态 $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 受热失重如图所示。纵坐标为固体物质的质量，设起始时为 100%，在一定温度下失重后固态物质的质量为原先的 89.1%……



(1) A 段表示什么反应过程？

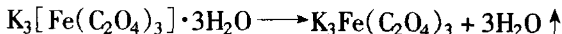
(2) B 段表示什么反应过程？

(3) C 段表示什么反应过程？

(4) D 段表示什么反应过程？

【解析】 首先应该读懂曲线的内涵。$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 曲线中有三个拐点，说明发生了三个分解反应。第一次显然是失去部分或全部的结晶水。

(1) A 段失水：$[491 - 491 \times 89\%] \div 18 = 3$，说明发生了失去全部结晶水的反应。



$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O \longrightarrow K_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O\uparrow$

(2) B 段是质量分数不变的过程，是 $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 的稳定区。

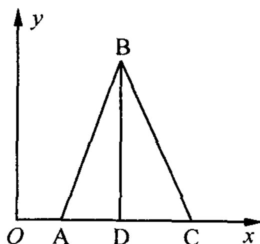
(3) C 段为 $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 分解反应，部分失去碳的氧化物，$H_2C_2O_4$ 的酸酐可以看成是 C_2O_3。继续加热 $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 固体，它会失去部分或全部的酸酐。

失去酸酐数：$[491 - 54 - 72n] \div 491 = 74.3\%$　　$n = 1$，其分解反应式为

$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \longrightarrow K_3FeO(C_2O_4)_2 + CO\uparrow + CO_2\uparrow$

(4) D 段可以同理计算求之，也可以估算求之。如果彻底分解，固体质量分数会小于 50%，所以它的分解反应是：$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \longrightarrow K_3FeO_2C_2O_4 + 2CO\uparrow + 2CO_2\uparrow$

【例 4-35】 把 1 mol 由 NH_3 和 O_2 组成的混合气体导入密闭的反应器中，在催化剂存在下使之充分反应，然后恢复到常温常压。若混合气中有 x mol O_2，最后在反应器中产生硝酸为 y mol，且 y 随 x 的变化趋势如右图所示。



请写出 x 取值范围及与 x 相对应的 y 值的表达式。

【解析】 首先要弄清图形或曲线的内涵。由图可见，与 x

对应的y值有3个特殊点A、B、C,A、C对应的y值为0,B对应的y值最大。1 mol NH_3和O_2的混合气体在密闭容器中反应有如下对应的3种情况:

(1) 0～A没有HNO_3生成,NH_3正好或过量,所对应的反应为:$4NH_3+5O_2 \longrightarrow 4NO+6H_2O$,即$y$为$0, 0<x<\frac{5}{9}$。$x=\frac{5}{9}$ mol时,y是A点。

(2) 当$\frac{5}{9}<x\leqslant\frac{2}{3}$时,先发生$4NH_3+5O_2 \longrightarrow 4NO+6H_2O$的反应,后发生$4NO+3O_2+2H_2O = 4HNO_3$,总反应式为:$NH_3+2O_2 = HNO_3+H_2O$

当$x=\frac{2}{3}$时,生成HNO_3最多,y对应图像是B点。此种情况下,两种反应物均无剩余,$(1-x)$ mol的NH_3中有y mol氧化成HNO_3,有$(1-x-y)$ mol氧化成NO,根据得失电子总数守恒可列如下关系式:$4x=8y+5(1-x-y)$,整理得:$y=3x-\frac{5}{3}$(AD段,含D点)

(3) $\frac{2}{3}<x\leqslant 1$时,O_2过量,NH_3全部氧化成HNO_3,所以$y=1-x$(DC段,含D段)

【例4-36】 关于核的稳定性有以下两条经验规则:

1. 对于原子序数为20以内的元素而言,最稳定的核是核中的质子数(P)等于中子数(N)的核,即比值$\frac{N}{P}=1$;对于原子序数20～83的元素而言,随着质子数的增多,其核内斥力增大,需要较多的中子以增大核内粒子间的引力,所以稳定核的$\frac{N}{P}$值随着原子序数的增加而增大,直到约为1.6,超过此值时,核就变得太大而发生裂变。这种变化趋势可用稳定核的$\frac{N}{P}$比值与P的关系图表示。

2. 马涛契规则指出:两原子序数相衔接的元素,如有相同质量的同位素,那么这两种同位素都不会是稳定的。现已知$_{42}$Mo的稳定同位素的质量数有92、94、95、96、97、98、100;$_{44}$Ru的稳定同位数的质量数有:96、98、99、100、101、102、104。回答下列问题:

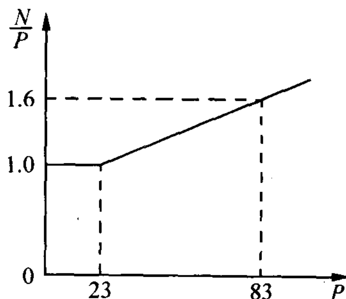
(1) 如果$_{43}$Tc只可能存在两种同位素,那么,它们分别是什么?

(2) 分别求出$_{42}$Mo、$_{43}$Tc、$_{44}$Ru三种元素的最轻和最重核的$\frac{N}{P}$之值。

(3) 可能存在$_{43}$Tc的两种核是最稳定的吗?

(4) 通过解答,对于$_{43}$Tc,你能得出什么结论?

【解析】 抓住题给信息,结合图中曲线走向解答。



(1) 从92到104的13个自然数中,93和103没有,所以^{43}Tc的两种稳定的同位素必是^{93}Tc和^{103}Tc。

(2) 最轻核$\frac{N}{P}$值依次为1.19、1.16、1.18;最重核$\frac{N}{P}$值依次为1.38、1.40、1.36。

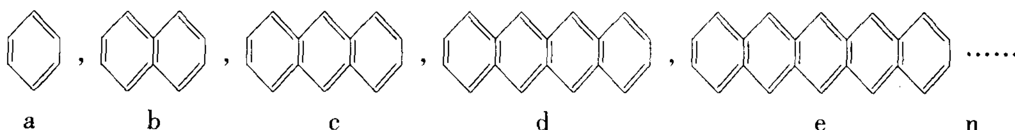
(3) 可能存在^{43}Tc的两种核都不稳定。因为按图内插,稳定的^{43}Tc的$\frac{N}{P}$约为1.20,从上题中$\frac{N}{P}$值知,^{93}Tc中子数过少,^{103}Tc中子数过多。

（4）自然界中不存在^{43}Tc。

十四、巧用数学工具解题

灵活运用数学知识，分析化学变化量之间的相互关系，建立数学关系，解决问题。

【例 4－37】 有一系列芳香族有机物，排列起来构成一个等差数列。请回答有关问题：



（1）写出上面等差数列的第 n 项芳烃分子式。

（2）某课外兴趣小组，做了系列实验。他们将该数列的前五项芳烃逐一加到浓的酸性高锰酸钾溶液中加热。结果发现，只有首项无明显变化，其余四项都能使酸性高锰酸钾溶液褪色。经分析后，后四项的氧化产物基本上是 （COOH，COOH） 和 （HOOC，COOH，HOOC，COOH） 。由此你能得出什么结论？

（3）甲、乙、丙三同学同做酸性高锰酸钾溶液氧化 e 的实验。甲将氧化混合液酸化分离得到一种无色晶体。称取 0.254 0 g 晶体，用热水配成 100 mL 溶液。取出 25 mL 溶液用 0.1 mol/L NaOH 溶液中和滴定，滴到 10 mL 时达到终点。丙用酸性高锰酸钾溶液氧化 e，将氧化混合液酸化分离得到无色晶体，中和测定知其中和能力比甲产物中和能力弱得多。乙用酸性高锰酸钾溶液氧化 e，将氧化混合液酸化分离得到无色晶体，经分析是混晶，包含了甲与丙的两种成分。

①通过计算确定甲结晶的晶体结构简式。

②运用定性与定量方法确定丙晶体的结构简式。

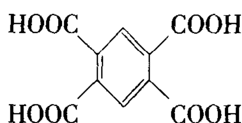
（4）把首项除外，仔细分析该系列稠环芳烃的二氯取代物异构体的数目，很有规律性。请你分析推出第 n 项的二氯取代物种数的代数表达式。

【解析】 本题可以运用数列知识解题。

（1）由 C_6H_6、$C_{10}H_8$、$C_{14}H_{10}$……找出等差数列系差为 C_4H_2 解题，推出一般通式为 $C_{4n+2}H_{2n+4}$

（2）苯环特别稳定。

（3）①设甲分离得到的晶体式量为 Mr，为 n 酸元数，$\frac{0.254n}{Mr}=0.1\times25\times10^{-3}\times4$，$Mr=25.4n$，晶体为有机酸，只含 C、H、O 三种元素，式量只能是偶数，由此可以确定为 $Mr=254$。②根据题给信息，该系列芳烃氧化后得到的有机酸不是 （COOH，COOH） ，就是



，或两者都有，故知丙为　　。定量分析知，丙是二元酸，甲是四元酸，以摩尔为单位甲的中和能力是丙的 2 倍；以克为单位，63.5 g 甲就能中和 1 mol OH^-，而丙中的 1 mol OH^- 则需要 83 g。所以甲的中和能力确实比丙强，说明结论正确。

（4）第 n 项为：先用　……　枚举法，写出若干项二氯代物的异构体：

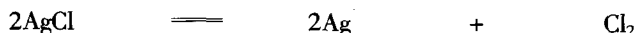
m个苯环

苯环数						…
二氯代物	7 + 3	9 + 5 + 1	11 + 7 + 3	13 + 9 + 5 + 1	15 + 11 + 7 + 3	…
总数目	10	15	21	28	36	…

可以初步确定为每项二氯代物可表示为 $n \times m \Rightarrow (m+2)(m+3)/2$。

【例 4－38】　已知 NaCl 溶液呈中性，Cl^- 与 Ag^+ 反应生成 AgCl，每次新生成 AgCl 中又有 10% 见光分解成单质银和氯气，氯气又在水溶液中歧化生成 $HClO_3$ 和 HCl。这样生成的 Cl^- 离子与剩余 Ag^+ 离子反应生成 AgCl 沉淀，循环往复，直至最终。现有含 1.1 mol NaCl 的溶液，向其中加足量的 $AgNO_3$，求最终能生成多少克难溶物？若最后溶液体积为 1 L，求氢离子的物质的量浓度是多大？

【解析】　本题可以用数学归纳法与数列结合法解之。



$$2AgCl \longrightarrow 2Ag + Cl_2$$

第一次 1.1×0.1　　1.1×0.1　　$1.1\times0.1\times\frac{1}{2}$

第二次 $1.1\times0.1\times0.1\times\frac{5}{6}$　　$1.1\times0.1\times0.1\times\frac{5}{6}$　　$1.1\times0.1\times0.1\times\frac{5}{6}\times\frac{1}{2}$

第三次 $1.1\times0.1\times\left(0.1\times\frac{5}{6}\right)^2$　　$1.1\times0.1\times\left(0.1\times\frac{5}{6}\right)^2$　　$1.1\times0.1\times\left(0.1\times\frac{5}{6}\right)^2\times\frac{1}{2}$

…………

第 n 次 $1.1\times0.1\times\left(0.1\times\frac{5}{6}\right)^n$　　$1.1\times0.1\times\left(0.1\times\frac{5}{6}\right)^n$　　$1.1\times0.1\times\left(0.1\times\frac{5}{6}\right)^n\times\frac{1}{2}$

$$n(Ag) = 1.1\times0.1 + 1.1\times0.1\times0.1\times\frac{5}{6} + 1.1\times0.1\times\left(0.1\times\frac{5}{6}\right)^2 + \cdots + 1.1\times0.1\times\left(0.1\times\frac{5}{6}\right)^n$$

$$= 1.1\times0.1\left[1+\frac{0.1\times5}{6}+\left(\frac{0.1\times5}{6}\right)^2+\cdots\left(\frac{0.1\times5}{6}\right)^n\right]$$

运用无穷递减等比数列求和公式计算。

$$n(Ag) = \frac{1.1\times0.1}{1-\frac{0.1\times5}{6}} = 0.12\text{ mol}\quad m(Ag) = 0.12\text{ mol}\times108\text{ g/mol} = 12.96\text{ g}$$

未分解的 AgCl 的物质的量为：

$$n(\mathrm{AgCl}) = 1.1\times(1-0.1) + 1.1\times(1-0.1)\times0.1\times\frac{5}{6} + 1.1\times(1-0.1)\times\left(0.1\times\frac{5}{6}\right)^2 + \cdots\cdots$$

$$= \frac{1.1\times(1-0.1)}{1-\frac{0.1\times5}{6}} = 1.08\,\mathrm{mol},\ m(\mathrm{AgCl}) = 1.08\,\mathrm{mol}\times143.5\,\mathrm{g/mol} = 154.98\,\mathrm{g}$$

总质量 $= m(\mathrm{Ag}) + m(\mathrm{AgCl}) = 12.96\,\mathrm{g} + 154.98\,\mathrm{g} = 167.94\,\mathrm{g}$

根据电荷守恒原理，有 0.12 mol Ag^+ 转化为单质 Ag，必有等量的 H^+ 离子去替补 Ag^+，所以 $c(H^+) = \frac{0.12\,\mathrm{mol}}{1.2\,\mathrm{L}} = 0.1\,\mathrm{mol/L}$，$\mathrm{pH} = -\lg c(H^+) = 1$

第二节　化学计算题的基本类型

一、多步反应计算

一个反应体系中发生多步反应，则多步反应的关系有：

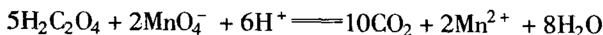
1. 连续反应：$A + B \longrightarrow C;\ D + C \longrightarrow E;\ F + E \longrightarrow G$

平行反应 $\begin{cases} A + nB \longrightarrow C \\ A + mB \longrightarrow D \\ A + pB \longrightarrow E \end{cases}$

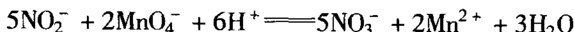
解答此类试题目，要根据题给信息，弄清发生的反应，写出反应方程式，然后建立已知量和被求量物质间的关系，再进行计算。

【例 4－39】 将 25.00 mL　0.020 00 mol/L 的酸性 $KMnO_4$ 溶液加到 0.120 4 g 含有 $Na_2C_2O_4$、$NaNO_2$、Na_3AsO_3 的混合物中，反应完成后，剩余的 $KMnO_4$ 以 $FeSO_4$ 返滴定，消耗 0.020 00 mol/L $FeSO_4$ 溶液 5.00 mL。取另一份同样质量的混合物样品，向其中加入过量 KI 和 H_2SO_4，反应完成后，生成的碘用溶于 $NaHCO_3$ 溶液中的 0.020 00 mol/L 肼 $N_2H_6SO_4$ 返滴定（肼能被 I_2 氧化成 N_2），消耗了 5.00 mL。计算混合物中各组分的质量分数。

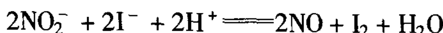
【解析】 发生的有关反应方程式如下：



$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

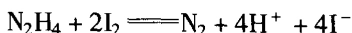


$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

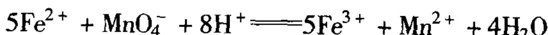


$2NO_2^- + 2I^- + 2H^+ = 2NO + I_2 + H_2O$

$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O = HAsO_4^{2-} + 2I^- + H^+$



$N_2H_4 + 2I_2 = N_2 + 4H^+ + 4I^-$



$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

根据反应的计算关系可列如下方程组：

$134n(Na_2C_2O_4) + 69n(NaNO_2) + 192n(Na_3AsO_3) = 0.120\,4\cdots$

$\frac{2}{5}[n(Na_2C_2O_4) + n(NaNO_2) + n(Na_3AsO_3)] = 25.00\times10^{-3}\times0.020\,0 - 0.020\,0\times5.00\times$

$10^{-3}\times\frac{1}{5}\cdots$②

$n(NaNO_2)=0.0200\times5.00\times10^{-3}\times4+2n(Na_3AsO_3)\cdots$③

解得：$n(Na_2C_2O_4)=2.00\times10^{-4}$ mol，$n(NaNO_2)=8.00\times10^{-4}$ mol

$n(Na_3AsO_3)=2.00\times10^{-4}$ mol。

$$Na_2C_2O_4\%=\frac{2.00\times10^{-4}\ \text{mol}\times134.0\ \text{g/mol}}{0.1204\ \text{g}}\times100\%=22.26\%$$

$$NaNO_2\%=\frac{8.00\times10^{-4}\ \text{mol}\times69.00\ \text{g/mol}}{0.1204\ \text{g}}\times100\%\approx45.85\%$$

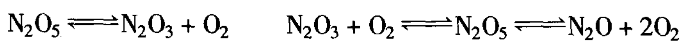
$$Na_3AsO_3\%=\frac{2.00\times10^{-4}\ \text{mol}\times192.0\ \text{g/mol}}{0.1204\ \text{g}}\times100\%=31.88\%$$

【例 4-40】 加热 N_2O_5 时发生以下两个分解反应：$N_2O_5(g)\rightleftharpoons N_2O_3(g)+O_2(g)$，$N_2O_3(g)\rightleftharpoons N_2O(g)+O_2(g)$。在 1 L 密闭容器中加热 4 mol N_2O_5，达到平衡时，O_2 的物质的量浓度为 4.5 mol/L，N_2O_3 为 1.62 mol/L。则在该温度下，各物质平衡时物质的量浓度正确的是　（　　）

(A) N_2O_5 的浓度为 1.44 mol/L　　(B) N_2O_5 的浓度为 0.94 mol/L

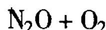
(C) N_2O 的浓度为 1.44 mol/L　　(D) N_2O 的浓度为 3.48 mol/L

【解析】 这是一个连续反应的平衡体系，根据题目条件，可按下面两种过程处理：



$N_2O_5\rightleftharpoons N_2O_3+O_2$　　$N_2O_3+O_2\rightleftharpoons N_2O_5\rightleftharpoons N_2O+2O_2$

(Ⅰ) ⇅　　　　(Ⅱ)



N_2O+O_2

按(Ⅰ)处理，是作为连续反应类型解决问题。设 N_2O_5 分解的物质的量为 x mol，生成的 N_2O_3 总物质的量为 x mol，这一步生成的 O_2 物质的量也为 x mol，N_2O_3 的分解的物质的量为 $(x-1.62)$ mol，根据物料守恒原理，列式为 $x+(x-1.62)=4.5$　$x=3.06$ mol，余下的 N_2O_5 的物质的量为 0.94 mol/L；生成的 N_2O 物质的量为 1.44 mol/L；选项为 B、C。

根据(Ⅱ)的过程处理：把 N_2O_5 的分解假想为两种情况，向左分解生成的 O_2 的物质的量必为 1.62 mol，向右进行的分解生成的 O_2 的物质的量为 $4.5-1.62=2.88$ (mol)，分解生成的 N_2O 的物质的量为 1.44 mol/L，剩余 N_2O_5 的物质的量：$4-1.44-1.62=0.94$ mol/L⇒选项为 B、C；

也可以根据元素守恒求解。设分解生成的 N_2O 为 x mol，氧元素原子数的守恒式为：$5\times4=(4-1.62-x)\times5+x+1.62\times3+4.5\times2\Rightarrow x=1.44$ mol/L⇒选项为 B、C。

一题有多种解法，作为竞赛的同学要多加思考，让自己的思维尽量合理发散。

二、讨论——推理型计算

讨论型计算题融无机、有机、逻辑推理及数学技巧于一体，没有固定的解题模式，要善于运用创新思维方法解决问题。

【例 4-41】 把卤素互化物 5.22 g 溶于水中，再通入适量的 SO_2，当向反应后的溶液中

加入足量的硝酸钡溶液时,生成 10.5 g 沉淀,过滤向滤液中再注入过量的硝酸银溶液,产生 15 g 沉淀。试推断该卤素互化物的化学式。

【解析】 可用 XY_n 表示卤素互化物。XY_n 溶于水会与水反应,生成 X 的含氧酸和 HY。X 的含氧酸会与通入的 SO_2 发生氧化还原反应,SO_2 被氧化成硫酸,加钡盐产生的沉淀必是 $BaSO_4$。反应的实质是 X^{n+} 氧化了 SO_2,生成的卤化银沉淀是 AgX,还是 AgX + AgY 呢? 所以本题有三个未知数,X、Y 和 n(1、3、5、7)。如何求解? 可以用尝试与计算相结合解之。出发点是抓住题中的两个沉淀物的质量和卤素互化物的质量,依据氧化还原反应和两个反应。

根据氧化还原反应的基本规律可列出下式:$\dfrac{5.22}{M(X)+nM(Y)}\times\dfrac{n+1}{2}=\dfrac{10.5}{233}$…①

(1) 如果 Y 是 F,则沉淀的只有 AgX:根据 $X^- + Ag^+ \xlongequal{} AgX\downarrow$ 可列式为:

$\dfrac{108+M(X)}{15}=\dfrac{233\times\dfrac{n+1}{2}}{10.5}$;将 $n=1,3,5,7$ 代入求之,均无合理答案。说明不是 XF_n

(2) Y 不是 F,沉淀卤化银有两种,即 AgX 和 AgY:$X^- + nY^- + (n+1)Ag^+ \xlongequal{} AgX\downarrow + nAgY\downarrow$ $n(AgX+AgY)=\dfrac{15-5.22}{108}=0.09(mol)$,平均相对原子质量为$\dfrac{5.22}{0.09}=58$。可推知 Y 必为 Cl,其卤化物 XCl_n。则有 $Mr(X)+35.5n=58(n+1)$,当 $n=1$ 时,XY_n 为 BrCl。当 $n=3$ 时,XY_n 为 ICl_3。

【例 4-42】 由 A、D、E、G 四种元素组成的化合物的分子式为 $A_xD_y[E_2G_4]_z$。已知:

(1) X、Y、Z 为整数,A + Y + Z = 7。

(2) 取 8.74 g 该化合物溶于水,加入酸和强氧化剂,化合物中的 E、G 元素全部转化为气态化合物 EG_2 2.688 L(SPT),其密度为 1.965 g/L,EG_2 能使澄清石灰水变浑浊。

(3) 发生上述反应后,A、D 以阳离子存在于溶液中,往溶液里加入过量的铁粉,其中使离子全部还原所消耗的铁粉质量为 0.56 g。

(4) 化合物中 D 元素的质量分数为 0.128。

试通过计算和推理确定 A、D、E、G 各是什么元素,求出 X、Y、Z 的值,并写出化合物的化学式。

【解析】 这是一道推理综合性计算题,解答时要抓住题给重要信息,运用定性与定量结合,假设、尝试的办法,通过严密的逻辑推理解决本题。

(1) 求出 EG_2。$M(EG_2)=1.965\ g/L\times22.4\ L/mol=44.016\ g/mol$,该气体能使石灰水变浑浊,由性质与式量知其为 CO_2,所以 E、G 分别为碳与氧,E_2G_4 必为草酸根 $C_2O_4^{2-}$,草酸根的物质的量为 $=\dfrac{2.688\ L}{22.4\ L/mol\times2}=0.06\ mol$。

(2) 求 D 元素。根据题给信息,我们可以设计出如下的一般反应式:$D^{x+} + Fe \longrightarrow Fe^{n+} + D^{y+}$。铁可能升高 2 价或 3 价,设 D 的下降值为 n。根据电子转移守恒列式:

$\dfrac{8.74\times0.128}{M(D)}\times n=\dfrac{0.56}{56}\times2\Leftrightarrow\dfrac{0.56}{56}\times3$。通过试探,单质铁升高 2 价合理,求得 D 为铁,在原化合物中呈 +3 价。

(3) 求 A。$n(Fe)=\frac{8.74\,g\times0.128}{56\,g/mol}=0.02\,mol$。0.02∶0.06 = Y∶Z = 1∶3,由 X + Y + Z = 7 知,X、Y、Z 必分别为 3、1、3。因为 $A_3Fe(C_2O_4)_3$,其摩尔质量为$\frac{8.74\,g}{0.02\,mol}=437\,g/mol$。

$Mr(A)=\frac{437-56-3\times88}{3}=39$。知其为钾元素。

所以 A、D、E、G 分别为 K、Fe、C、O;X、Y、Z 分别为 3、1、3。化合物的化学式为:$K_3Fe[C_2O_4]_3$。

【例 4 - 43】 1.12 L 气体 Y 在过量的氧气中燃烧,燃烧后没有固体物质生成。在 27℃时,气态生成物完全被澄清石灰水吸收,得到 6.95 g 沉淀。假如还是将该 1.12 L 气体装入一个薄膜袋里,袋和气体总质量为 2.2 g(题中气体均已换算成标准状况)。试确定物质 Y 的分子式。

【解析】 此气体的摩尔质量 $<\frac{2.2\,g}{0.05\,mol}=44\,g/mol$,所以 Y 由 20 号以前元素组成。因 Y 燃烧后无固体物质生成,所以 Y 中不可能含有金属元素和 B、Si、P 元素。又知 Y 燃烧产生的气体能使澄清石灰水变浑浊,故知 Y 内必含有 C、S、F 等元素的一种或几种。可能为 S + C,C + F,S + F,但 S 与 F,S 与 C 等量,混合气体平均式量大于 44,不可能,只可是碳化物或碳氟化合物。只有两种可能:一是 Y 分子中含有 2 个碳原子。0.05 mol Y 燃烧应该生成 0.1 mol CO_2,通入澄清石灰水,应有 10 g $CaCO_3$ 沉淀,题中的沉淀质量只有 6.95 g,这种情况也不可能。第二可能是 Y 分子中含有一碳一氟,即 CH_3F。

0.05 mol Y 燃烧生成 0.05 mol CO_2 和 0.05 mol HF。沉淀物的质量为:

$m(CaCO_3)+m(CaF_2)=0.05\,mol\times100\,g/mol+0.025\,mol\times78\,g/mol=6.95\,g$ 符合题意

第三节　活用知识　创新解题

科学不断发展的动力在于知识创新,知识创新的源头来自人类的不懈思考与探索,通过综合分析,抽象概括,提炼出最本质的属性,揭示出事物的规律性。我们平常在学习与解题过程中也应如此。创新解题,既可以说是陈题新解,也可以说你的解法与众不同,解出新意,解法给人以启发与借鉴。

一、陈题新解

【例 4 - 44】 铜和镁的合金 4.6 g 完全溶解于浓硝酸,若反应中硝酸被还原只产生 448 mL NO_2 和 336 mL N_2O_4 气体(都已折算成标准状况),在反应后的溶液中,加入足量的氢氧化钠溶液,生成的沉淀质量为多少克?

【解析】 写出有关反应的示性式:$Cu+HNO_3\longrightarrow Cu(NO_3)_2+NO_2(N_2O_4)$,

$Mg+HNO_3\longrightarrow Mg(NO_3)_2+NO_2(N_2O_4)$,$Cu^{2+}+2OH^-\longrightarrow Cu(OH)_2$,$Mg^{2+}+2OH^-\longrightarrow Mg(OH)_2$。$Mg^{2+}$、$Cu^{2+}$ 可抽象成 M^{2+},沉淀反应可概括为 $M^{2+}+2OH^-\longrightarrow M(OH)_2$,不难推出沉淀的质量 = $W(M)+W(OH)$。再把得失电子与电性守恒原理联系起来,可以得出下式:$2n(M^{2+})=\!=\!=n(NO_2)=\!=\!=n(OH^-)$

$$n(NO_2)=\frac{(448+336)\ mL}{22\ 400\ mL/mol}=0.05\ mol$$

$\therefore\quad W[M(OH)_2]=4.6+0.05\times17=5.45(g)$

【例 4－45】 已知 $Zn(NO_3)_2$ 受热分解成 ZnO、NO_2 和 O_2。现将 Zn 和 $Zn(NO_3)_2$ 的混合物在空气中充分灼烧到质量不再改变为止，冷却后称其质量与原混合物质量相同。求 $Zn(NO_3)_2$ 在混合物中的质量分数。

【解析】 常规解决本题，多用代数法、十字交叉法（这里略）。创意性解法：

$Zn(NO_3)_2+Zn\longrightarrow ZnO\Rightarrow W[Zn(NO_3)_2]+W(Zn)=W(ZnO)$ 变化前后，从质量守恒角度看，可以认为是硝酸根的质量等于生成物氧化锌中的氧的质量。由此可以列出下式：

$$\frac{W[Zn(NO_3)_2]}{W[Zn(NO_3)_2]+W(Zn)}=\frac{W[Zn(NO_3)_2]}{W(ZnO)}=\frac{189}{\frac{62\times2}{16}\times81}=0.301\ 1$$

还可以这样来处理：就反应前后的质量守恒而言，实质上还是硝酸锌中的氮被空气中的氧所替换。以摩尔计相当于 1 mol N_2 被相当质量的氧所替换。由此可列出下式：

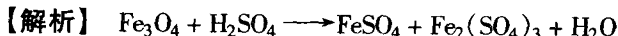
$$W[Zn(NO_3)_2]+W(Zn)=W(ZnO)\Rightarrow W[Zn(NO_3)_2]+W(Zn)=6\times M[ZnO]+\frac{28}{16}\times M(ZnO)$$

$$\Rightarrow\frac{189}{6\times81+\frac{28}{16}\times81}=0.301\ 1$$

二、整体构思，综合衡量

运用整体思维方法，运用联系的、动态的观点看问题，从全局着眼，避免走迷宫。我们的策略是：详细剖析过程，整体驾驭信息，精炼简洁表达。

【例 4－46】 向一定物质的量的 Fe_3O_4 和 Fe 的混合物中加入 50 mL 2 mol/L H_2SO_4 溶液，在一定条件下恰好使混合物完全溶解，放出 448 mL 的气体（SPT）。在所得溶液中加入 KSCN 溶液，无红色出现。那么，用足量 CO 在高温下与相同质量的此混合物充分反应，能得到多少克铁？

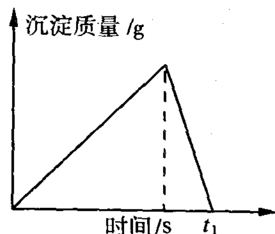
【解析】  $Fe_3O_4+H_2SO_4\longrightarrow FeSO_4+Fe_2(SO_4)_3+H_2O$

$Fe+Fe_2(SO_4)_3\longrightarrow FeSO_4$；$Fe+H_2SO_4=\!=\!=FeSO_4+H_2\uparrow$ 最终溶液中全是 $FeSO_4$。用 CO 还原氧化物：

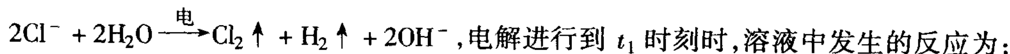
$Fe_3O_4(Fe)\xrightarrow{CO}Fe+CO_2\uparrow$ 必有 $n(Fe)=n(FeSO_4)=n(H_2SO_4)$。不难得出如下解析式：

$m(Fe)=2\ mol/L\times0.05\ L\times56\ g/mol=5.6\ g$。

【例 4－47】 电解 1 L $AlCl_3$ 和 KCl 的混合溶液，电解过程中所得沉淀量与时间的关系如图所示（电流电压恒定）。若测得 t_1 时刻电解质溶液中含有一种盐，此时溶液的 pH 等于 13。若溶液的盐的种类不变，设 $AlCl_3$ 的起始浓度为 a mol/L，求 KCl 的起始浓度。



【解析】 $AlCl_3$ 和 KCl 的溶液在通电时的电解反应式为：



$2Cl^-+2H_2O\xrightarrow{电}Cl_2\uparrow+H_2\uparrow+2OH^-$，电解进行到 t_1 时刻时，溶液中发生的反应为：

$Al^{3+} + 3OH^- \!=\!=\!= Al(OH)_3$，$Al(OH)_3 + OH^- \!=\!=\!= Al(OH)_4^-$［或 $AlO_2^- + 2H_2O$］，此时溶液中只有 $KAlO_2$ 和 KOH 两种溶质。根据钾元素守恒知：

$c(KCl)V = c(KAlO_2)V + c(KOH)V = a$ mol/L + 0.1 mol/L = $(a + 0.1)$ mol/L。

【例 4－48】 HNO_3 是极其重要的化工原料。工业上制备 HNO_3 采用催化氧化法，将中间产生的 NO_2 在容器多次循环用水吸收制备的。

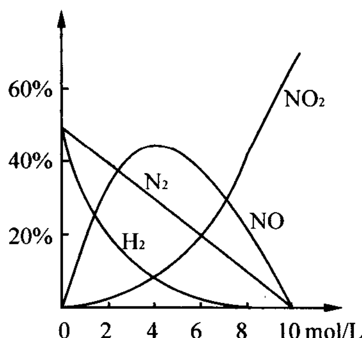
（1）工业上用水吸收 NO_2 生产硝酸，生产的尾气经过多次氧化、吸收的循环操作使其充分转化为硝酸（假定上述过程中无其他损失）。

①试写出上述反应的化学方程式。

②设循环操作的次数为 n 次，试写出 $NO_2 \longrightarrow HNO_3$ 转化率与循环次数 n 之间的数学关系式。

③计算一定量 NO_2 气体要经过多少次循环操作才能使 95% 的 NO_2 转为硝酸？

（2）上述方法制备的 HNO_3 为稀 HNO_3，将它用水稀释或蒸馏、浓缩可制得不同浓度的 HNO_3。实验证明：不同浓度的 HNO_3 与同一金属反应可生成不同的还原产物。例如镁与硝酸反应实验中，测得其气体产物有 H_2、N_2、NO、NO_2，溶液中有 $Mg(NO_3)_2$、NH_4NO_3 和 H_2O。生产这些产物的 HNO_3 浓度范围为：H_2：$c < 6.6$ mol/L；N_2 和 NH_4^+：$c < 10.0$ mol/L；NO：0.1 mol/L $< c <$ 10.0 mol/L；NO_2：$c > 0.1$ mol/L。各气体产物成分及含量随 HNO_3 的浓度变化曲线如右图所示。

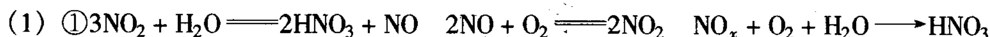


①写出 Mg 与 11 mol/L 的 HNO_3 反应的方程式。

②960 mg Mg 与 1 L 4mol/L 的 HNO_3 反应时，充分反应后，收集到 224 mL 气体（SPT）。试通过计算写出反应方程式。

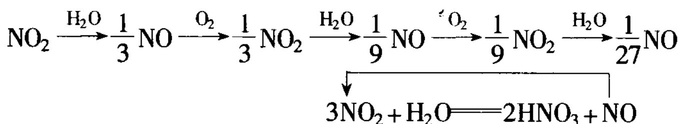
【解析】 本题是催化氧化制硝酸的中间环节，根据题意，第一题中的有关反应为：

（1）①$3NO_2 + H_2O \!=\!=\!= 2HNO_3 + NO$　$2NO + O_2 \!=\!=\!= 2NO_2$　$NO_x + O_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3$



②由题意与相关知识，可理定基本思路为：

$$NO_2 \xrightarrow{H_2O} \frac{1}{3}NO \xrightarrow{O_2} \frac{1}{3}NO_2 \xrightarrow{H_2O} \frac{1}{9}NO \xrightarrow{O_2} \frac{1}{9}NO_2 \xrightarrow{H_2O} \frac{1}{27}NO$$



$$3NO_2 + H_2O \!=\!=\!= 2HNO_3 + NO$$

组成了一个无穷退缩等比数列。公比 $q = \frac{1}{3}$，转化率为：$a\% = \dfrac{1-\left(\frac{1}{3}\right)^n}{1}$

③$95\% = \dfrac{1-\left(\frac{1}{3}\right)^n}{1}$　$n = 3$

（2）根据曲线与题给条件，观察揣摩，读图明意。先进行量的分析：还原气体的物质的量等于 0.01 mol。$n(Mg) = \dfrac{960 \times 10^{-3}}{24} = 0.04$ mol，$n(HNO_3) = 4$ mol，是镁的 100 倍，相互作用硝酸过量，可以认为基本不变。由横坐标 4 作平行于纵坐标直线与图中曲线相交，可

知各还原气体的物质的量：$n(H_2) = 0.01 \times 10\% = 0.001$ mol；$n(NO_2) = 0.001$ mol；$n(N_2) = 0.003$mol；$n(NO) = 0.005$ mol。再由电子转移数守恒，综合分析，推知还原产物还有 NH_4NO_3，写出下面的配平反应方程式：

$$40Mg + 100HNO_3 = 40Mg(NO_3)_2 + NO_2 + 5NO + H_2 + 3N_2 + 4NH_4NO_3 + 41H_2O$$

从本题解析中可知，观察分析、推理在竞赛中是多么重要。

【例 4－49】 氨氧化法可制得 50%的硝酸，加脱水剂可进一步制备 90%硝酸，两种产品的质量比 $\frac{m_1}{m_2} = x$（m_1、m_2 分别为 50%的硝酸和 90%的硝酸溶液质量）。现以 17t 液氨为原料生产硝酸。

（1）导出理论所需水量（yt）与质量比（x）的数学关系式（假设 NH_3 的转化率为 100%）

（2）根据导出的关系式，求出只生产 50%的硝酸所需要水量和只生产 90%的硝酸所需水量（t）。

（3）质量比（x）为多少时，进出水的量保持平衡，此时两种产品的总质量为多少？

【解析】（1）我们可先列文字方程，再把文字方程转化为数学方程。理论上所需的水 = 硝酸溶液 - 溶质 - 反应中生成的水。

$NH_3 + 2O_2 = HNO_3 + H_2O \Rightarrow$ 生成的 HNO_3 质量为 63t，产生水 18t

$$\frac{63}{\frac{m_1 \times 50\% + m_2 \times 90\%}{m_1 + m_2}} - 63 - 18 = y①\Rightarrow \frac{225x - 99}{5x + 9} = y②$$

（2）只生产 50% HNO_3 时，$m_2 = 0$；由①求得 $y = 45$t（净需水量）

当只生产 90% HNO_3 时，$m_1 = 0$，由①求得，$y = -11$t，即需要加脱水剂。

（3）当 $y = 0$ 时，由②式求得 $x = \frac{11}{25}$。

【例 4－50】 溶质分散于两种互不相溶的两种液体中，在两液体中的物质的量浓度比是一定值。已知 I_2 在 CCl_4 中和在水中的物质的量浓度比为 85∶1。将 20 mL 碘水分成两等份，第一份用 4 mL CCl_4 一次性萃取，第二份用 4 mL CCl_4 分成 2 mL 分两次萃取，计算两份碘水经萃取后，第一份碘水中遗留 I_2 的物质的量浓度是第二份的多少倍？该计算结果说明了什么问题？

【解析】 本题涉及萃取原理、萃取基本操作以及计算等问题。为了处理问题的方便，设 20 mL 碘水中含量为 $2M$，每 10 mL 碘水中各含碘的量为 M。第一种情况：用 4 mL CCl_4 一次萃取。设分层后在 CCl_4 层及水层中碘的含量分别为 x、y，其中 y 是碘在水中的残留量，由题意可得 $x + y = M$…①；$\frac{x}{0.004}:\frac{y}{0.01} = 85:1$…②；解得 $y = \frac{1}{35}M$

第二种情况：4 mL CCl_4 分两次萃取。第一次萃取：设分层后在 CCl_4 层及在水层中碘的量分别为 n、m，由题意知：$n + m = M$…①；$\frac{n}{0.002}:\frac{m}{0.01} = 85:1$…②；解得 $m = \frac{1}{19}M$（这是第二次萃取的起始量）

第二次萃取：设分层后在 CCl_4 层及水层的碘的量分别为 a、b，由题意知：

$a + b = \frac{1}{19}M$…①；$\frac{a}{0.002}:\frac{b}{0.01} = 85:1$…②；解得 $b = \frac{1}{324}M$（最后碘在水中的残留量）

$\frac{y}{b}=\frac{1}{35}M:\frac{1}{324}M=9.26$(倍)

通过计算不难发现，对于等量萃取剂，一次性萃取效果最差，“少量多次”萃取效果好。这个结论正是我们在做萃取实验和洗涤仪器时应该遵循的原则。

三、一题多解

一题多解有两层含意，一是指满足条件的有多种结果，二是指一道题目有多种解法。这里侧重后者。有些计算题的解决方法，随我们分析问题的思路不同，从不同的侧面切入，综合处理，形成不同的解决问题的方法。

【例 4－51】 24 mL H_2S 在 30 mL O_2 中燃烧，在同温同压下得到 SO_2 的体积为多少？不考虑 SO_2 在水中的溶解。

【解析】 已知 H_2S 燃烧根据 O_2 是否过量有不同结果，一是 O_2 不足时产物为 S，二是 O_2 充量时产物为 SO_2，这两种情况都是极端情况，介于两端之间的用量为第三种情况，既有 S 又有 SO_2。

解法一　代数法。将 H_2S 的燃烧反应方程式写出：

①$2H_2S+O_2=\!=\!=2S+2H_2O$，　②$2H_2S+3O_2=\!=\!=2SO_2+2H_2O$

若按①式反应，$n(H_2S):n(O_2)=2:1$　即 $V(H_2S):V(O_2)=2:1$

若按②式反应，$n(H_2S):n(O_2)=2:3$　即 $V(H_2S):V(O_2)=2:3$。题给条件中的 H_2S 与 O_2 体积比为 5:6，介于 2:1 与 2:3 之间，因此 H_2S 与 O_2 按两种方式反应，两种气体均无剩余。设按①、②反应的 H_2S 的体积分别为 x、y mol，则由 H_2S 守恒知：$x+y=24$

由 O_2 守恒：$x/2+3y/2=30$　解得 $x=6, y=18$。解得 $V(SO_2)=18$ mL。

解法二　守恒法。氧元素守恒：$n(O_2)=\frac{1}{2}n(H_2O)+n(SO_2)$，$V(SO_2)=30-\frac{1}{2}\times 24=18$(mL)(硫化氢中的氢全部生成水)。

电子转移守恒：$4n(O_2)=[n(H_2S)-n(SO_2)]\times 2+6\times n(SO_2)$

解得 $V(SO_2)=n(SO_2)\times 22\,400=18$ mL

解法三　待定系数法。由氢氧元素守恒配出反应式：$24H_2S+30O_2=\!=\!=24H_2O+6S+18SO_2$

【例 4－52】 已知 CH_4 经催化氧化可生成 C_2H_2 和 C_2H_4(水和其他产物忽略不计)。现取一定量的甲烷，经上述反应后得混合气体，此混合气体在标准状况下的密度为 0.769 8 g/L。已知反应中 CH_4 消耗了 20%，计算混合气体中 C_2H_2 的体积分数。

【解析】 $2CH_4\longrightarrow C_2H_2+C_2H_4+H_2O$……①设混合气体中 C_2H_2 的体积分数为 x。

解法一　相对分子质量法

$0.8\times 16+(0.1-x)\times 28+26x=0.7698\times 22.4\times 0.9$　$x\approx 0.0667$

解法二　守恒法

混合气体可以分解为碳加氢：$12+0.8\times 4+(0.1-x)\times 4+2x=15.51917$　$x\approx 0.0667$

也可以根据氢元素守恒求解：$0.8\times 4+(0.1-x)\times 4+2x=15.51917-12$　$x\approx 0.0667$

解法三　差量法

反应前后质量的减少是氢的损耗：$(0.1-x)\times4+6x=16-15.51917$　$x\approx0.0667$

解法四　综合法

$0.7698\times22.4\times0.9=15.51917$　　$15.51917-16\times0.8\approx2.71917$

$Mr(C_2H_x)=2.71917/0.1=27.1917$，再运用十字交叉法求出 x。

【训练题】

1. 由锌、铁、铝、镁四种金属中的两种组成的 10 g 混合物与足量的盐酸反应，产生的氢气在标准状况下为 11.2 L，则混合物中一定含有的金属是　（　）

(A) 锌　(B) 铁　(C) 铝　(D) 镁

2. 有 K_2SO_4 和 $Al_2(SO_4)_3$ 的混合液，已知其中 Al^{3+} 的物质的量浓度为 0.4 mol/L，SO_4^{2-} 的物质的量浓度为 0.7 mol/L，则此溶液中 K^+ 的物质的量浓度为　（　）

(A) 0.1 mol/L　(B) 0.15 mol/L　(C) 0.2 mol/L　(D) 0.25 mol/L

3. 发射卫星的火箭通常用肼(N_2H_4)作燃料，燃烧过程中无污染物生成。现已知：

$N_2(g)+2O_2(g)=2NO_2(g)-67.2\,kJ$　$N_2H_4(g)+O_2(g)=N_2(g)+2H_2O(g)+534\,kJ$

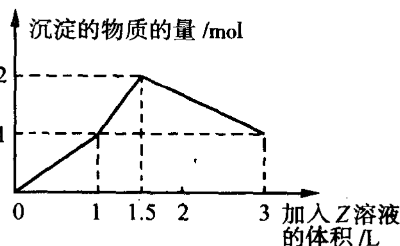
那么 1 摩肼跟 NO_2 燃烧时放出的热量为　（　）

(A) 601.7 kJ　(B) 67.2 kJ　(C) 534 kJ　(D) 466.8 kJ

4. 已知氢元素有 ^1H、^2H、^3H 三种同位素，氧元素也有 ^{16}O、^{18}O 二种同位素。它们之间形成化合物的种类有　（　）

(A) 30 种　(B) 18 种　(C) 21 种　(D) 33 种

5. 1 L 某混合溶液中，溶质 X、Y 的物质的量浓度都为 0.1 mol/L，向混合溶液中滴加某溶液 Z（0.1 mol/L氢氧化钠或硫酸溶液），所得沉淀的物质的量如图所示，则 X、Y、Z 分别是　（　）



(A) 氯化铝、氯化铁、氢氧化钠

(B) 氯化铝、氯化镁、氢氧化钠

(C) 偏铝酸钠、氢氧化钡、硫酸

(D) 偏铝酸钠、氯化钡、硫酸

6. 将 0.2 mol/L 的 KAc 溶液和 0.1 mol/L 的盐酸等体积混合后，溶液中离子浓度关系正确的是　（　）

(A) $c(Cl^-)>c(K^+)>c(Ac^-)>c(OH^-)>c(H^+)$

(B) $c(K^+)>c(Cl^-)>c(Ac^-)>c(OH^-)>c(H^+)$

(C) $c(Cl^-)>c(K^+)>c(Ac^-)>c(H^+)>c(OH^-)$

(D) $c(K^+)>c(Ac^-)>c(Cl^-)>c(H^+)>c(OH^-)$

7. 将相同质量的镁、铝、铁和硅的合金，分别投入到 4 mol/L 的盐酸、氢氧化钠溶液中，结果产生的氢气质量相同。下列判断正确的是　（　）

(A) 合金中四种元素的物质的量相同

(B) 硅的物质的量是镁和铁的物质的量之和

(C) 硅的物质的量是镁、铁的物质的量之和的一半

(D) 硅元素的质量是镁和铁质量之和的一半

8. 将一定量的钠铝合金置于水中,合金全部溶解,得到 20 mL pH = 14 的溶液,然后用1 mol/L 的盐酸滴定到沉淀量最大时,消耗 40 mL 盐酸,则原合金中钠的质量为　(　)
(A) 0.92 g　(B) 0.96 g　(C) 0.46 g　(D) 0.23 g

9. 今有甲、乙、丙三瓶等体积的新制氯水,物质的量浓度均为 0.1 mol/L。如果在甲瓶中加入少量的碳酸氢钠晶体(m mol),在乙瓶中加入少量亚硫酸氢钠晶体(m mol),丙瓶不变。片刻后,甲、乙、丙三瓶溶液中 HClO 的浓度的大小关系是　(　)
(A) 甲 > 丙 > 乙　(B) 甲 > 乙 > 丙　(C) 丙 > 甲 = 乙　(D) 乙 > 丙 > 甲

10. 将 5 克某金属加入 100mL4mol/L 的硫酸中,当硫酸的浓度降到原来的一半时(设溶液的体积不变),金属还没有全部溶解,该金属可能是　(　)
(A) 镁　(B) 锌　(C) 铝　(D) 铁

11. 将镁、铝、硅的混合物分成等质量的两份,一份跟足量的 NaOH 溶液反应,另一份跟足量的盐酸反应,最终产生的 H_2 一样多,则镁与硅物质的量之比为　(　)
(A) 2:1　(B) 4:1　(C) 1:1　(D) 3:1

12. 4 mg 铜跟适量的浓硝酸反应,铜全部作用后,共收集到 22.4 mL(SPT)气体,反应消耗的 HNO_3 的物质的量可能是　(　)
(A) 1.0×10^{-4} mol　(B) 1.6×10^{-4} mol　(C) 2.2×10^{-4} mol　(D) 2.4×10^{-4} mol

13. 若 20 g 密度为 d g/mL 的硝酸钙溶液里含 1 g Ca^{2+},则 NO_3^- 的浓度为　(　)
(A) $5.25d$ mol/L　(B) $3.75d$ mol/L　(C) $2.5d$ mol/L　(D) $1.25d$ mol/L

14. CH_4 分子为正四面体,若分子中的氢原子被 F、Cl、Br、I 四种原子取代,则可能得到的卤代烃种数为　(　)
(A) 69　(B) 70　(C) 71　(D) 72

15. 在盛有 H_2、O_2、Cl_2 混合气体的密闭容器中,通过电火花,3 种气体正好完全反应,冷却至室温,所得溶液的质量分数为 25.6%。则容器中原有 H_2、O_2、Cl_2 的物质的量之比为　(　)
(A) 6:3:1　(B) 9:6:1　(C) 10:6:1　(D) 13:6:1

16. A、B、C 3 种醇分别与足量的金属钠完全反应,在相同条件下产生相同体积的氢气,这 3 种醇所耗用的物质的量之比为 3:6:2,则 A、B、C 3 种醇分子里的羟基数之比为　(　)
(A) 3:2:1　(B) 2:6:3　(C) 3:1:2　(D) 2:1:3

17. 用质量均为 100 克的 Cu 做电极,电解 $AgNO_3$ 溶液,电解一段时间后,两极的质量相差 2.8 克,则两个电极的质量分别变成为　(　)
(A) 阳极 100 克,阴极 128 克　(B) 阳极 86 克,阴极 114 克
(C) 阳极 91.0 克,阴极 119 克　(D) 阳极 93.6 克,阴极 121.6 克

18. 取 pH = 9 的 $Ba(OH)_2$ 溶液和 pH = 12 的 KOH 溶液,按 4:1 的体积比混合,则混合溶液的氢离子的物质的量浓度(mol/L)是　(　)
(A) $\frac{1}{5}(4\times10^{-9}+1\times10^{-12})$　(B) $\frac{1}{5}(8\times10^{-9}+1\times10^{-12})$

(C) 5×10^{-10}　　(D) 5×10^{-12}

19. Al 与 Na_2O_2 的混合物溶于足量水中得到澄清溶液，产生气体 3.5 克，将所得溶液与 150 mL 的 7 mol/L 盐酸反应过程中生成沉淀，随后沉淀又恰好溶解，则 Al 与 Na_2O_2 的物质的量之比是　　(　　)

(A) 1:2　　(B) 2:1　　(C) 4:3　　(D) 11:2

20. 将 22 mL 氯气和氨气的混合气体在一定条件下充分反应，反应方程式为 $3Cl_2+8NH_3 = 6NH_4Cl+N_2$。已知反应的氯气比氨少 5 mL(气体体积都是在相同条件下测得)，则原混合气体中氯气和氨气的物质的量之比为　　(　　)

(A) 3:2　　(B) 2:3　　(C) 3:8　　(D) 3:17

21. 将 4 g 铝、铁合金粉末溶于足量盐酸中，加入过量氢氧化钠溶液，过滤后在滤液中通入足量的 CO_2，将沉淀滤出，经洗涤、干燥、灼烧后得到的固体粉末质量仍为 4 g，原合金中铁的质量分数为　　(　　)

(A) 30%　　(B) 47%　　(C) 53%　　(D) 70%

22. 在常温下，将盛有 NO_2、NO、O_2 3 种气体的试管倒置于水槽中，经过一段时间后，试管中的气体全部被水吸收，则这三种气体的体积比是　　(　　)

(A) 1:1:2　　(B) 1:2:3　　(C) 1:1:1　　(D) 2:1:1

23. 在硫酸铝、硫酸钾、明矾组成的混合溶液中，已知硫酸根离子的物质的量浓度为 0.20 mol/L，若加入等体积的 0.20 mol/L 的 KOH 溶液(溶液混合时的体积变化忽略不计)，可以使生成的白色沉淀又恰好溶解，则最后所得溶液中 K^+ 的物质的量浓度为　　(　　)

(A) 0.20 mol/L　　(B) 0.25 mol/L　　(C) 0.225 mol/L　　(D) 0.45 mol/L

24. 由 NaHS、$MgSO_4$、$NaHSO_3$ 组成的某混合物中硫元素的质量分数为 $a\%$，则该混合物中氧元素的质量分数为　　(　　)

(A) $a\%$　　(B) $2a\%$　　(C) $(100-1.75a)\%$　　(D) $100\%-0.75a\%$

25. 现有铷和锌组成的合金共 10 g，与水作用有 1.12 L 氢气(SPT)放出，则合金中锌的质量分数为(锌可以溶于强碱溶液)　　(　　)

(A) 57.25%　　(B) 42.75%　　(C) 28.63%　　(D) ABC 都不正确

26. $AgNO_3$ 与 $NaHCO_3$ 的混合物 5.08 g，在 500℃加热到不再放出气体为止，冷却，再加足量稀硝酸，然后把溶液蒸干，得无水盐 5.1 g。则原混合物中 $AgNO_3$ 的质量是　(　　)

(A) 11.84 g　　(B) 1.68 g　　(C) 1.7 g　　(D) 3.4 g

27. 取 100 mL 0.3 mol/L 和 300 mL 0.25 mol/L 的硫酸注入 500 mL 容量瓶中加水稀释至刻度线，该混合溶液中 H^+ 的物质的量浓度为　　(　　)

(A) 0.21 mol/L　　(B) 0.42 mol/L　　(C) 0.56 mol/L　　(D) 0.26 mol/L

28. V mL $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中含有 a g Al^{3+}，取 $\frac{V}{4}$ mL 该溶液稀释到 $4V$ mL。则稀释后溶液中 SO_4^{2-} 的物质的量浓度为　　(　　)

(A) $\frac{125a}{9V}$ mol/L　　(B) $\frac{125a}{18V}$ mol/L　　(C) $\frac{125a}{36V}$ mol/L　　(D) $\frac{125a}{54V}$ mol/L

29. 把 a L 硫酸铵和硝酸铵混合液分为两等份，一份需要用 b mol 烧碱刚好把氨全部赶

出，另一份与 $BaCl_2$ 溶液反应恰好消耗 c mol $BaCl_2$。则原溶液中 NO_3^- 的物质的量浓度为　（　）

(A) $\frac{b-2c}{a}$ mol/L　(B) $\frac{2b-c}{a}$ mol/L　(C) $\frac{2b-2c}{a}$ mol/L　(D) $\frac{2b-4c}{a}$ mol/L

30. 已知 25% 氨水的密度为 0.91 g/mL，5% 氨水的密度为 0.98 g/mL。若将上述溶液等体积混合，所得氨水溶液的质量分数是　（　）

(A) 等于 15%　(B) 大于 15%　(C) 小于 15%　(D) 无法估算

31. 将一定量的 Zn 与 100 mL 浓硫酸充分反应后，锌完全反应，同时生成标准状况下的混合气体 33.6 L(假设浓硫酸的还原产物只是 SO_2)。将反应后的溶液稀释到 1 L 时，测得溶液的 pH 为 1，则参加反应的 Zn 的物质的量为　（　）

(A) 0.9 mol　(B) 1.2 mol　(C) 1.5 mol　(D) 1.8 mol

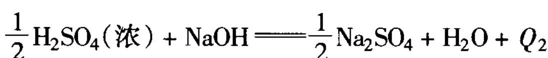
32. 根据"同温同压下气体扩散速率与相对分子质量的平方根成反比"原理，在一根 120 cm长的玻璃管两端相连的容器内分别盛有氨气和氯化氢气体，若两种气体同时扩散，玻璃管内最先看到白烟处大约在　（　）

(A) 距 HC148.6 cm 处　(B) 距 $NH_3$48.6 cm 处

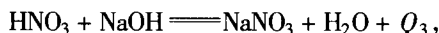
(C) 距 HC171.3 cm 处　(D) 距 $NH_3$60 cm 处

33. 强酸和强碱的稀溶液的中和热可表示为：$H^+(aq) + OH^-(aq) = H_2O(l) + 55.9\ kJ$

已知：$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O + Q_1$



$\frac{1}{2}H_2SO_4(浓) + NaOH = \frac{1}{2}Na_2SO_4 + H_2O + Q_2$



$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O + Q_3$，

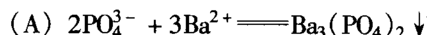
若上述反应均在溶液中进行，则 Q_1、Q_2、Q_3 的关系正确的是　（　）

(A) $Q_1 = Q_2 = Q_3$　(B) $Q_2 > Q_1 > Q_3$　(C) $Q_2 > Q_3 > Q_1$　(D) $Q_2 = Q_3 > Q_1$

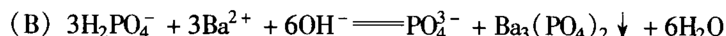
34. 在反应 $8NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl$ 中，氧化剂与还原剂分子个数之比为　（　）

(A) 8:3　(B) 3:8　(C) 3:2　(D) 1:3

35. 将 1 L 0.2 mol/L 的 NaH_2PO_4 溶液和 0.5 L 0.4 mol/L 的 $Ba(OH)_2$ 溶液混合，下列离子方程式能表示此反应的是　（　）

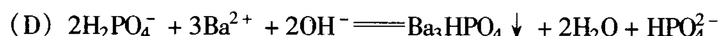


(A) $2PO_4^{3-} + 3Ba^{2+} = Ba_3(PO_4)_2\downarrow$



(B) $3H_2PO_4^- + 3Ba^{2+} + 6OH^- = PO_4^{3-} + Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O$

(C) $2H_2PO_4^- + 3Ba^{2+} + 4OH^- = Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 4H_2O$



(D) $2H_2PO_4^- + 3Ba^{2+} + 2OH^- = Ba_3HPO_4\downarrow + 2H_2O + HPO_4^{2-}$

36. 现有 5 mL $c(Ag^+)$ 为 0.1 mol/L 的某溶液，加入等物质的量的某种碱金属盐，待卤化物完全沉淀后，经过滤、干燥称得质量为 0.013 g，则此沉淀是　（　）

(A) LiF　(B) LiCl　(C) AgF　(D) AgCl

37. 在铁的氧化物与氧化铝组成的混合物中，加入 2 mol/L 的硫酸溶液 65 mL，恰好完全反应，所得溶液中 Fe^{2+} 能被标准状况下 112 mL Cl_2 氧化，则原混合物中金属元素与氧元素的原子个数比为　（　）

(A) 5:7　(B) 4:3　(C) 3:400　(D) 9:13

38. 25℃时，硫酸镁的溶解度为 s g，把 s g 无水硫酸镁加入到 $(100+s)$ g 饱和硫酸镁溶液中，得到一定量的 $MgSO_4\cdot7H_2O$ 晶体，若将这些晶体溶于水制成饱和溶液，则需要加水的质量是　(　　)

(A) $\left(100-\frac{21}{41}s\right)$ g　(B) $\left(100-\frac{20}{41}s\right)$ g　(C) $(100+s)$ g　(D) 100 g

39. 在压强不变的前提下，100℃时含水蒸气 20%(体积分数)的空气，通过一个潮湿的物质后，温度降到 60℃，水蒸气含量增加到 40%(体积分数)，则所得空气的密度是原空气密度的　(　　)

(A) 0.92 倍　(B) 0.60 倍　(C) 1.67 倍　(D) 1.03 倍

40. 铜既不溶于稀硫酸，也不溶于 KNO_3 溶液，现有 2 mol/L 稀硫酸 15 mL，往其中加入 2.02 g KNO_3 晶体，充分溶解，则该混合液最多可溶解 Cu 的物质的量为　(　　)

(A) 0 mL　(B) 0.007 5 mol　(C) 0.03 mol　(D) 0.022 5 mol

41. 已知氟化氢气体中存在下列平衡：$2(HF)_3 \rightleftharpoons 3(HF)_2$，$(HF)_2 \rightleftharpoons 2HF$，若平衡时气体的平均摩尔质量为 42 g/mol，则 $(HF)_3$ 的质量分数为　(　　)

(A) $<10\%$　(B) $=10\%$　(C) $>10\%$　(D) $\geq10\%$

42. 有稀硝酸和硝酸铁混合液 250 mL，其中 $c(NO_3^-)=16$ mol/L，将铁棒置于溶液中充分反应，然后取出铁棒(不带溶液)称量，溶液质量增至 41.5 g，则原溶液中硝酸铁的物质的量浓度是　(　　)

(A) 10 mol/L　(B) 7.5 mol/L　(C) 4 mol/L　(D) 3.5 mol/L

43. 已知常温下 CH_3COOH 的电离常数为 1.76×10^{-5}，现将 pH = 3 的 CH_3COOH 溶液用水稀释 1 倍，则溶液的 pH 为　(　　)

(A) 3　(B) 3.15　(C) 3.3　(D) 2.7

44. 1 mol A 气体和 n mol B 气体在密闭容器中发生如下反应：$A(g)+nB(g) \rightleftharpoons mC(g)$，反应进行一段时间后，测得 A 的转化率为 50%，同温同压下，还测得反应前混合气体的密度是反应后混合气体密度的 3/4。则 n 和 m 的数值可能是　(　　)

(A) $n=m=4$　(B) $n=m=3$　(C) $n=m=2$　(D) $n=m=1$

45. 有一混合液可能由 NaOH、$NaHCO_3$、Na_2CO_3 中的一种或两种组成，现取等体积的两份溶液分别以酚酞和甲基橙为指示剂，用相同浓度的盐酸滴定，当达到滴定终点时，消耗盐酸的体积分别为 V_1 mL 和 V_2 mL，若 $V_1<V_2<2V_1$，则上述溶液中的溶质是

(　　)

(A) $NaHCO_3$　(B) Na_2CO_3　(C) Na_2CO_3、$NaHCO_3$　(D) NaOH、Na_2CO_3

46. 将一定量的 CO_2 气体通入 500 mL NaOH 溶液充分反应后，将溶液在低温下蒸发，得到不含结晶水的白色固体 A。取三份质量不同的 A 样品，分别与 50 mL 相同浓度的盐酸反应，得到气体的体积(SPT)与固体 A 的质量关系如下表所示，则 A 是　(　　)

组别	1	2	3
盐酸/mL	50	50	50
A 的质量/g	3.80	6.20	7.20
气体体积/mL	896	1 344	1 344

(A) Na_2CO_3　　(B) $NaHCO_3$　　(C) Na_2CO_3、$NaHCO_3$　　(D) Na_2CO_3、$NaOH$

47. 将 10.5 g 锌、铁、镁粉混合物与一定量质量分数为 25% 的稀硫酸恰好完全反应，蒸干溶液后，得不含结晶水的固体 29.7 g，则产生 H_2 的质量为　　(　　)

(A) 1.92 g　　(B) 0.2 g　　(C) 0.4 g　　(D) 0.41 g

48. 某些烃的衍生物完全燃烧时，消耗 O_2 和生成 CO_2 的体积比为 3:4，下列说法中，不正确的是　　(　　)

(A) 上述有机物不可能属于羧酸类

(B) 有两种分子中碳原子数相等的上述有机物，相对分子质量分别为 M_1 和 M_2($M_1 > M_2$)，则 $M_1 - M_2 = 18a$(a 为正整数)

(C) 符合上述条件的有机物相对分子质量至少为 58

(D) 上述有机物分子中 C、H、O 原子数可以相等也可以不相等。

49. 向 K_2SO_4、$FeCl_3$ 混合液中加入 $Ba(OH)_2$ 溶液，当 SO_4^{2-} 被完全沉淀时，Fe^{3+} 也同时被沉淀完全，则原混合溶液中 K_2SO_4、$FeCl_3$ 的物质的量浓度之比为　　(　　)

(A) 3:1　　(B) 3:2　　(C) 2:1　　(D) 2:3

50. 已知氮的氧化物跟 NaOH 溶液发生的化学反应如下：

$3NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + NO + H_2O$　　$NO_2 + NO + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$

现有 m mol NO_2 和 n mol NO 组成的混合气体，要用 NaOH 溶液使其完全吸收至无气体剩余。现有物质的量浓度为 a mol/L 的 NaOH 溶液，则需要此 NaOH 溶液的体积是　　(　　)

(A) $\frac{m}{a}$ L　　(B) $\frac{2m}{3a}$ L　　(C) $\frac{2(m+n)}{3a}$ L　　(D) $\frac{m+n}{a}$ L

51. 将 a mol FeS 和 b mol FeO 的混合物置于 V L c mol/L 的 HNO_3 中，充分反应后得产物为 $Fe(NO_3)_2$、NO_2、H_2SO_4、H_2O，则参加反应的硝酸中尚未被还原的 HNO_3 的量为　　(　　)

(A) $(a+b)\times 63$ g　　(B) $(a+b)\times 189$ g

(C) $[cV-3(a+b)]$ mol　　(D) $2(a+b)$ mol

52. 14 g 铜银合金与足量的某浓度 HNO_3 反应，将放出的气体与 1.12 L 氧气(SPT)混合，通入水中，恰好完全吸收，则合金中铜的质量为　　(　　)

(A) 1.6 g　　(B) 3.2 g　　(C) 6.4 g　　(D) 9.6 g

53. 在托盘天平的两个托盘上各放一个等质量的烧杯，分别装入 100 mL 1 mol/L 的盐酸，再在一边加入 x g $NaHCO_3$，另一边加入 y g $KHCO_3$，反应结束后天平仍保持平衡，则 x、y 的正确关系是　　(　　)

(A) $x > y \geqslant 8.4$　　(B) $y > x \geqslant 10$　　(C) $x = y \geqslant 8.4$　　(D) $x = y \geqslant 10$

54. 乙二酸是一种重要的还原剂，滴定 20 mL 0.2 mol/L 的 VO_2^+ 离子溶液，恰好用去 20 mL 0.1 mol/L 的草酸溶液，则在还原产物 VO^{n+} 中，n 的值为　　(　　)

(A) 5　　(B) 4　　(C) 3　　(D) 2

55. 一定量 Fe 和 Fe_2O_3 的混合物投入 250 mL 2 mol/L HNO_3 溶液中，固体完全溶解后，生成 1.12 L(SPT) NO。再向反应后的溶液中加入 1 mol/L 的 NaOH 溶液，使沉淀达到最大，则 NaOH 溶液的体积至少应是　　(　　)

(A) 450 mL (B) 500 mL (C) 400 mL (D) 无法确定。

56. 现有一定的蚁酸、醋酸和草酸的混合物 m g,完全燃烧后生成 2.24 L(SPT) CO_2,用 1 mol/L NaOH 溶液中和等质量的混合物,则需要 80 mL。根据上述条件可推出 m 的可能数值是 ( )

(A) 2.70 (B) 3.92 (C) 2.27 (D) 3.96

57. 向 10 mL 0.1 mol/L 的 $CuSO_4$ 溶液中加入 10 mL 0.15 mol/L 的 NaOH 溶液,产生一种蓝色沉淀,经测定 Cu^{2+} 几乎被完全沉淀,则该沉淀的成分是 ( )

(A) $Cu(OH)_2$ (B) $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$ (C) $Cu_2(OH)_2$ (D) $Cu_2(OH)_2SO_4$

58. 将一定量的 Na、Al 合金置于水中,结果完全溶解,得到 20 mL pH = 14 的溶液。然后用 1 mol/L 盐酸滴定至沉淀达最大值时,消耗 40 mL 盐酸。那么原合金中 Na 的物质的量是 ( )

(A) 0.1 mol (B) 0.02 mol (C) 0.03 mol (D) 0.04 mol

59. 镁、铝、锌、铁四种金属共 20 g,使其与稀硫酸恰好完全反应,将反应后所得溶液蒸干,得固体 116 g,则反应过程中产生气体的体积在标准状况下约为 ( )

(A) 44.8 L (B) 33.6 L (C) 22.4 L (D) 无法计算

60. 将等物质的量的镁和铝相混合,取等质量该混合物四份,分别加到足量的下列溶液中充分反应后放出氢气最多的是 ( )

(A) 3 mol/L HCl (B) 4 mol/L HNO_3 (C) 8 mol/L NaOH (D) 18 mol/L H_2SO_4

61. 将 a mol 钠和 a mol 铝一同投入到 m g 足量的水中,所得溶液的密度为 d g/mL。该溶液的质量分数为 ( )

(A) $\frac{82a}{46a+m}\%$ (B) $\frac{8\,200a}{46d+2m}\%$ (C) $\frac{8\,200a}{46a+m}\%$ (D) $\frac{82a}{46d+2m}\%$

62. 有一铁的氧化物样品,用 5 mol/L 盐酸 140 mL 恰好完全溶解,所得溶液还能吸收标准状况下 0.56 L Cl_2,使其中的 Fe^{2+} 全部转化为 Fe^{3+},该样品可能的化学式是 ( )

(A) Fe_2O_3 (B) Fe_3O_4 (C) Fe_4O_5 (D) Fe_5O_7

63. 纯净的 $Ca(HCO_3)_2$ 试样在高温下分解,当剩余的固体质量为原试样的质量的一半时,$Ca(HCO_3)_2$ 的分解率为 ( )

(A) 100% (B) 92.7% (C) 75% (D) 50%

64. 已知 $(NH_4)_2SO_4$ 和 $(NH_4)_2HPO_4$ 的混合物中含氮量为 21.2%,则此混合物中含硫约为 ( )

(A) 42.4% (B) 48.5% (C) 81% (D) 无法确定

65. 充分加热 $MgCO_3$ 和 MgO 的混合物 m g 后,得到剩余物 n g,混合物 MgO 的质量分数为 ( )

(A) $\frac{21n-10m}{11m}\times 100\%$ (B) $\frac{21(m-n)}{11m}\times 100\%$

(C) $\frac{21(n-m)}{22m}\times 100\%$ (D) $\frac{41(m-21n)}{31m}\times 100\%$

66. 0.2 mol 某烷烃完全燃烧后生成的气体全部缓慢通入盛有 0.5 L 2 mol/L 的 NaOH 溶液中,生成的 Na_2CO_3 与 $NaHCO_3$ 的物质的量之比为 1:3,则该烷烃为 ( )

(A) 甲烷　(B) 乙烷　(C) 丙烷　(D) 丁烷

67. 在一定体积的密闭容器中放入3L气体R和5L气体Q,在一定条件下发生如下反应:$2R(g)+5Q(g) \rightleftharpoons 4X(g)+nY(g)$,反应完全后,容器温度不变,混合气体的压强是原来的87.5%,则化学方程式中的 n 值是　(　)

(A) 2　(B) 3　(C) 4　(D) 5

68. 某温度下,将1 mol N_2O_4 气体通入10 L真空密闭容器中,立即出现棕色。反应进行4 s时,$c(NO_2)=0.04$ mol/L,再经过一定时间后,反应达到平衡,这时容器内压强为开始时的1.8倍。下列叙述正确的是　(　)

①前4 s中以 N_2O_4 表示的平均反应速率为0.01 mol/(L·s)　②前4 s时,容器内的压强为开始时的1.2倍　③平衡时容器内含有 N_2O_4 0.4 mol　④平衡时容器内含有 NO_2 1.6 mol

(A) 只有①②　(B) 只有③④　(C) 只有②④　(D) 只有②③

69. A气体(Cl_2 和 NO_2 混合)和B气体(SO_2 和 O_2 混合)的平均式量分别是51和48,将A、B混和后通入盛满水的倒立在水槽的试管中,反应后试管中无气体存在,则A、B体积比为　(　)

(A) 5:2　(B) 1:2　(C) 1:1　(D) 4:1

70. 标准状况下,在三个干燥烧瓶内,分别装入干燥纯净的氨气、含一半空气的氯化氢、二氧化氮和氧气的混合气,然后分别作喷泉实验,则三个瓶中所得溶液物质的量浓度比为　(　)

(A) 2:1:2　(B) 5:5:4　(C) 1:1:1　(D) 无法确定

71. 实验室用向上排空气法收集 NO_2 气体,若用90 mL容器收集一定量的 NO_2 后将容器倒置于盛满水的水槽里,充分作用后容器中残留40 mL气体,则据此可知收集气体时排出容器的空气体积约为　(　)

(A) 68.8 mL　(B) 50 mL　(C) 40 mL　(D) 18.8 mL

72. 已知 $AgNO_3$ 受热分解的反应为 $2AgNO_3 \xrightarrow{\triangle} 2Ag+2NO_2+O_2$　某固体物质可能由 $NaNO_3$、$AgNO_3$、$Cu(NO_3)_2$ 三种无水盐中的一种或几种组成。取少量此固体物质充分加热,得到 a mL气体,将此气体反复水洗,最后剩下 $a/6$ mL(气体体积均在标准状况下测得),则该固体物中三种金属阳离子的物质的量之比为　(　)

①$Ag^+:Na^+:Cu^{2+}=1:0:0$　②$Ag^+:Na^+:Cu^{2+}=0:1:1$

③$Ag^+:Na^+:Cu^{2+}=1:1:1$　④$Ag^+:Na^+:Cu^{2+}=n:1:1(n\neq 1)$

(A) 只有①　(B) 只有①②　(C) ①②③　(D) ①②③④

73. 将一定量的 Ag_2SO_4 固体置于容积不变的容器中,在某温度下发生下列反应:

$Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons Ag_2O(s)+SO_3(g)$　　$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g)+O_2(g)$

经10 min后,反应达到平衡时 $c(SO_3)=0.4$ mol/L,$c(SO_2)=0.1$ mol/L。下列陈述不正确的是　(　)

(A) SO_3 的分解率为20%　(B) 10 min内 $v(O_2)=0.005$ mol/(L·min)

(C) 容器内气体的密度为40 g/L　(D) 加压,容器内固体的质量不变

74. 某溶液中含有 HCO_3^-、SO_3^{2-}、CO_3^{2-}、CH_3COO^- 四种阴离子的钠盐。若向其中加入足量

Na_2O_2,则溶液中离子浓度变化最小的是 (　　)

(A) HCO_3^-　(B) SO_3^{2-}　(C) CO_3^{2-}　(D) CH_3COO^-

75. 用铂电极电解500 mL $AgNO_3$ 溶液,当电解溶液的pH从6.0变为3.0时(设电解过程中无氢气放出,且电解溶液的体积不变),则电极上应析出的银质量为 (　　)

(A) 216 mg　(B) 108 mg　(C) 54 mg　(D) 27 mg

76. 在70℃时,NaOH溶液中能同时发生两个自身氧化还原反应,反应完全后测得溶液中NaClO和$NaClO_3$的物质的量比为4:1,则溶液中NaCl与NaClO的物质的量比为 (　　)

(A) 11:2　(B) 1:1　(C) 9:4　(D) 5:1

77. 140 g含有A(A不含结晶水)的溶液,在温度不变时,若蒸发掉40 g水或加入10 g A,溶液均可达到饱和,则原溶液中溶质的质量分数是 (　　)

(A) 20%　(B) 14.3%　(C) 21.4%　(D) 25%

78. 两只串联的电解池,都以铂作电极,左池放$CuSO_4$溶液,右池放一定量的某硝酸盐稀溶液,电解时,当左池析出1.6 g铜时,右池析出0.45 g固体,则右池中的溶质是 (　　)

(A) $AgNO_3$　(B) $NaNO_3$　(C) $Fe(NO_3)_2$　(D) $Mg(NO_3)_2$

79. 有pH相等的四种一元酸A、B、C、D的溶液各20 mL,与过量的镁充分反应后,产生氢气的质量是D > C > B = A。这说明①D的酸性最强　②A与B的酸性最强且彼此强度相当　③反应后原D溶液的pH最大　④原A和B的溶液pH最大　⑤反应前D的电离度最大　⑥反应前四种酸的电离度相同　其中正确的是 (　　)

(A) ①③⑤　(B) ②④⑥　(C) ①⑥　(D) ②③

80. 用0.01 mol/L H_2SO_4滴定0.01 mol/L NaOH溶液,中和后加水稀释至100 mL。若滴定时终点判断有误差:①多加了1滴H_2SO_4;②少加了1滴H_2SO_4(设1滴为0.05 mL),则误差①和②$[H^+]$之比值为 (　　)

(A) 10　(B) 50　(C) 5×10^3　(D) 10^4

81. 已知下列各酸、碱溶液的物质的量浓度相同,体积也相同,相互混合:①稀硝酸与氢氧化钠混合,②稀盐酸与氨水混合,③稀盐酸与石灰水混合,④稀硫酸与氢氧化钠混合,⑤醋酸与氢氧化钠混合。在混合后所得的溶液中,$[H^+]$由大到小排列的顺序正确的是 (　　)

(A) ④>①>②>⑤>③　(B) ②>①>④>③>⑤

(C) ④>②>①>⑤>③　(D) ②>④>①>③>⑤

82. 常温下把pH = 11的氢氧化钠溶液与pH = 3的醋酸溶液等体积混合,在所得的溶液中离子浓度大小关系正确的是 (　　)

(A) $c(CH_3COO^-) > c(Na^+) > c(H^+) > c(OH^-)$

(B) $c(Na^+) + c(H^+) > c(CH_3COO^-) + c(OH^-)$

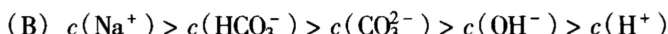
(C) $c(CH_3COO^-) > c(Na^+) > c(H^+) \geq c(OH^-)$

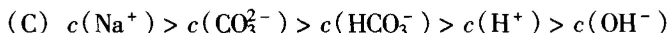
(D) $c(Na^+) > c(CH_3COO^-) > c(OH^-) > c(H^+)$

83. 在1 L 0.3 mol/L的NaOH溶液中通入标准状况下的CO_2 4.48 L,完全反应,则下列关系

正确的是　　(　　)

(A) $c(Na^+) > c(OH^-) > c(CO_3^{2-}) > c(H^+) > c(HCO_3^-)$


(B) $c(Na^+) > c(HCO_3^-) > c(CO_3^{2-}) > c(OH^-) > c(H^+)$


(C) $c(Na^+) > c(CO_3^{2-}) > c(HCO_3^-) > c(H^+) > c(OH^-)$

(D) $c(Na^+) + c(H^+) = 2c(CO_3^{2-}) + c(OH^-) + c(HCO_3^-)$

84．有4种不纯的Na_2CO_3样品，分别含有下列杂质中的一种。如果取等质量的样品，分别加入2 mol/L HCl，完全反应且均生成CO_2，所耗用的HCl体积相同。则这四种样品中含Na_2CO_3的质量最小的是　　(　　)

(A) $KHCO_3$　　(B) NH_4HCO_3　　(C) K_2CO_3　　(D) $NaHCO_3$

85．用石墨作电极电解含有少量氢氧化钠的500 mL NaCl溶液，当阴极产生5.6 L(STP)气体时停止通电，此时溶液中尚剩余氯化钠。若电解前溶液的pH = 8，则电解后溶液的pH最接近(不考虑电解过程中的体积变化)　　(　　)

(A) 11　　(B) 12　　(C) 13　　(D) 14

86．在水中加入等物质的量的Ag^+、Pb^{2+}、Na^+、SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-。该溶液放在惰性材料做电极的电解槽中，通电片刻后，氧化产物与还原产物质量比为　　(　　)

(A) 35.5∶108　　(B) 16∶207　　(C) 8∶1　　(D) 108∶35.5

87．c_1、c_2、α_1、α_2、pH_1、pH_2分别表示二种一元弱碱的物质的量浓度、电离度和溶液pH，如$pH_1 < pH_2$，$\alpha_1 > \alpha_2$，则c_1和c_2的关系是　　(　　)

(A) $c_1 > c_2$　　(B) $c_1 < c_2$　　(C) $c_1 = c_2$　　(D) 无法确定

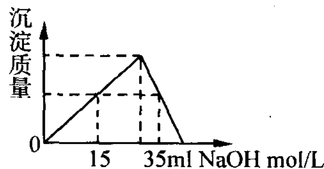
88．把铝粉和Fe_3O_4粉配成铝热剂，分成两等份。前一份在高温下恰好反应，然后将生成物与足量的盐酸充分反应，后一份直接加入足量的氢氧化钠溶液使之充分反应。前后相同情况下生成气体物质的量之比为　　(　　)

(A) 1∶1　　(B) 9∶8　　(C) 3∶4　　(D) 4∶3

89．以铁为阳极，铜为阴极，对足量的NaOH溶液进行电解。一段时间后得到4 mol $Fe(OH)_3$沉淀，此间共消耗的水的物质的量为　　(　　)

(A) 8 mol　　(B) 10 mol　　(C) 11 mol　　(D) 12 mol

90．如图所示，向10 mL 0.2 mol/L硫酸铝溶液逐滴加入未知浓度的氢氧化钠溶液，当加入15 mL氢氧化钠溶液时，所得沉淀与加入35 mL时所得沉淀质量相等，则氢氧化钠溶液的物质的量浓度为　　(　　)



(A) 0.2 mol/L　　(B) 0.4 mol/L

(C) 0.8 mol/L　　(D) 1.2 mol/L

91．在绿色植物的光合作用中，每放出1个氧气分子要吸收8个波长为6.88×10^{-7} m的光量子。同时每放出1 mol氧气，植物贮存469 kJ的能量。绿色植物能量转换效率约为(普朗克常数$h = 6.63 \times 10^{37}$ kJs)　　(　　)

(A) 9%　　(B) 33%　　(C) 56%　　(D) 79%

92．同温同压下，有4瓶混合气体：①体积比为4∶1的NO_2与N_2混合气体；②体积比为

4:1的 NO_2 与空气的混合气体；③体积比为 4:1 的 NO_2 与 O_2 混合气体；④体积比为 4:3的 NO 与 O_2 混合气体。现将它们倒立于盛有足量水的水槽中，充分反应后，所得 HNO_3 物质的量浓度由大到小的顺序为 ( )

(A) ④>③>②>① (B) ①>②>③>④

(C) ③>④>②>① (D) ①>④>②>③

93. 在相同温度下，等体积等物质的量浓度的四种稀溶液：①Na_2SO_4、②H_2SO_3、③$NaHSO_4$、④Na_2S，所含带电粒子数由多到少的顺序是 ( )

(A) ①>④>③>② (B) ②>①>③>④

(C) ③>①>④>② (D) ④>①>③>②

94. 在 500℃时，把 0.3 mol SO_2 和 0.2 mol O_2 充入一个体积为 10 L 并盛有 V_2O_5(催化剂)的真空密闭容器中，保持温度不变，经 2 min 后，容器内的压强不再变化，此时容器内压强减小 28.5%。下列说法正确的是 ( )

(A) 前 2 min SO_2 的平均反应速率 0.014 25 mol/(L·s)

(B) 平衡时，SO_2 的浓度为 0.014 25 mol/L

(C) 平衡时，SO_2 的转化率为 95%

(D) 平衡时，SO_2 的转化率为 71.5%

95. 将一定量的锌与 100 mL 18.5 mol/L 浓硫酸充分反应后，锌完全溶解，同时生成气体 A 33.6 L(标准状况)。将反应后的溶液稀释至 1 L，测得溶液的 pH = 1，则下列叙述中错误的是 ( )

(A) 气体 A 为 SO_2 与 H_2 的混合物 (B) 气体 A 中 SO_2 与 H_2 的体积比为 4:1

(C) 反应中共消耗 Zn 97.5 g (D) 反应中共转移电子 3 mol

96. 将 7.4 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 和 $NaHCO_3$ 组成的混合物溶于水配成 100 mL 溶液，测得溶液中 $c(Na^+) = 0.6$ mol/L，若把等质量的混合物加热到恒重，则残留物的质量为 ( )

(A) 5.28 g (B) 4.22 g (C) 3.18 g (D) 2.12 g

97. 将 2.6 g 某金属与足量稀硝酸充分反应无气体放出，再向溶液中加入过量氢氧化钠溶液并加热，收集到气体 0.22 L(假设生成的气体全部放出，其体积已换算成标准状况下的体积)。则该金属是 ( )

(A) Zn (B) Fe (C) Al (D) Mg

98. 把铜镁合金 11.2 g 完全溶于足量的硝酸后，再加入过量的氢氧化钠溶液，产生 21.4 g 沉淀，则合金与硝酸反应时放出的气体可能是 ( )

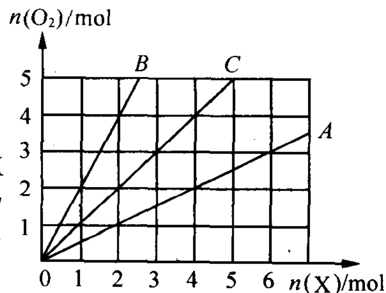
(A) 0.2 mol NO

(B) 0.2 mol NO_2 和 0.1 mol N_2O_4

(C) 0.1 mol NO，0.1 mol NO_2 和 0.1 mol N_2O_4

(D) 0.1 mol NO_2

99. 右图中的横坐标表示完全燃烧所消耗的可燃气体 X (X = A、B、C)的物质的量 n(X)，纵坐标表示 O_2 的物质的量 $n(O_2)$，A、B 是两种可燃气体，C 是 A 和 B 的混合气体。则 C 中 A、B 的物质的量之比为 ( )



(A) 2∶1　　(B) 1∶2　　(C) 7∶2　　(D) 任意比

100. 甲、乙两同学各取相同的 KNO_3 溶液 90 g，甲加热蒸发掉 20 g 水后，冷却到 20℃析出晶体 4 g；乙蒸发掉 25 g 水后，冷却到相同温度析出晶体 5.6 g。若两人实验无误，则原 KNO_3 溶液的质量分数为　　(　　)

(A) 16.7%　　(B) 22.2%　　(C) 24.2%　　(D) 32

101. 19 世纪中叶，某化学家为测定元素的相对原子质量，制备了含 X 的四种化合物 A、B、C、D(每种化合物都由两种元素组成)，并测定它们中 X 的质量分数。在 250℃时，把 A、B、C、D 及氮气分别注入预先抽净空气的五个等容积的烧瓶中，至压力都到 1.031×10^5 Pa 时称重，然后减去空瓶的质量，得气体的质量如下表：

气体	氮气	A	B	C	D
气体的质量/g	0.652	0.850	1.573	4.858	3.588
气体中 X 的质量分数	-	0.973	0.526	0.851	0.922

(1) X 的相对原子质量为________。

(2) B、C、D 中所含元素，除 X 外的其余元素在元素周期表中都与 Y 相邻，则 Y 是________(元素符号)。

(3) 化合物 D 的电子式为________，其分子为________(极性或非极性)。

(4) B 是一种黄色气体，为三原子分子，具有漂白杀菌作用，可用于自来水消毒和纤维素漂白。在实验室中将氯酸钾与亚硫酸钠混合，滴入硫酸溶液，用水浴加热，制得 B。则此反应的化学方程式____________________。

102. 一定质量的氯酸钾与二氧化锰的混合物加热至无气体产生时，将残余的固体与足量的浓硫酸共热，并把此时生成的气体通入 500 mL 某浓度的亚硫酸钠溶液中。设气体完全被吸收且无 SO_2 逸出，也无游离氯分子存在，测得溶液的 pH = 0(不计溶液有体积变化)，最后向溶液中加入足量 $BaCl_2$ 溶液，生成不溶于酸的白色沉淀 16.31 g。求原混合物中氯酸钾和二氧化锰的质量及亚硫酸钠溶液的物质的量浓度。

103. 下表数据是在某高温下，金属镁和镍分别在氧气中进行氧化反应时，在金属表面生成氧化薄膜的实验记录：

反应时间/h	1	4	9	16	25
MgO 层厚 Y/nm	0.05a	0.20a	0.45a	0.80a	1.25a
NiO 层厚 Y/nm	b	2b	3b	4b	5b

请填空回答：

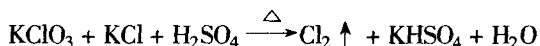
(1) 金属的高温氧化腐蚀速度可以用金属氧化膜的生长速度来表示，其理由是____________。

(2) 金属氧化膜的膜厚 Y 跟时间 t 所呈现的关系，MgO 氧化膜的膜厚 Y 属________型，NiO 氧化膜的膜厚 Y 属________型(填字母序号)。

(A) 直线　　(B) 抛物线　　(C) 双曲线　　(D) 对数

(3) Mg 与 Ni 比较，哪一种金属具有更好的耐腐蚀性________，其理由是________。

104. 将一定量的固体 $KClO_3$ 加热，部分分解放出 O_2，且 $KClO_3$ 的分解率为 x，然后向残留固体中加入足量的浓硫酸并加热，使之发生反应（未配平）：



$KClO_3 + KCl + H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} Cl_2\uparrow + KHSO_4 + H_2O$

假设原 $KClO_3$ 为 a mol，两步反应中共生成 y mol 单质气体，请表示 x 在不同取值范围内的 y 值。

105. 反应 $mA(g) + nB(g) \rightleftharpoons pC(g)$ 在一定温度和压强下达到平衡时，测得 $c(A)$ 值如下

压强/Pa	2×10^5	5×10^5	1×10^6
$c(A)$/mol/L	0.08	0.20	0.44

分析上表数据回答：

(1) 压强从 2×10^5Pa 增加至 5×10^5Pa 时，平衡______移动（填“向左”或“向右”），由此可知，反应式中系数 m、n、p 之间的关系式为________。

(2) 压强从 5×10^5Pa 增加到 1×10^6Pa 时，平衡______移动，判断的根据是________，原因可能是________。

106. 如果 CH_4 分子中的氢原子能被 F、Cl、Br、I 四种卤原子取代，那么所得卤代烃有______种，其中具有光学活性的有______种。

107. 取 2.5 g $KClO_3$ 粉末置于冰水冷却的锥形瓶中，加入 5.0 g 研细的 I_2，再注入 3 mL 水，不断振荡，分批加入 9 ~ 10 mL 浓盐酸，直到 I_2 完全消失为止（整个反应过程保持在 40℃以下）。将锥形瓶置于冰水中冷却，得到橙黄色的晶体 A。将少量 A 置于室温下的干燥试管中，发现 A 有升华现象，管内的固体逐渐变成红棕色液体。将少量 A 分别和 KI、$Na_2S_2O_3$、H_2S 等溶液反应，均首先生成 I_2，酸性 $KMnO_4$ 可将 A 氧化，得到的反应物是无色溶液。

(1) 写出 A 的化学式和生成 A 的配平化学方程式。

(2) 写出 A 受热分解的化学方程式。

(3) 写出 A 和 KI 反应的化学方程式。

(4) 写出 $KMnO_4$ 在酸性环境中氧化 A 成为无色溶液的离子方程式。

108. 土壤中有机物质含量的高低是判断土壤肥力的重要指标，通常通过测定土壤中碳的含量来换算。方法如下：

准确称量一定量的风干土样（m g），加入过量的 $K_2Cr_2O_7$ 酸性溶液煮沸，使土壤中“碳”被氧化，反应方程式为：$2K_2Cr_2O_7 + 3C + 8H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 3CO_2 + 8H_2O$　然后用 $FeSO_4$ 溶液（物质的量浓度为 c mol/L）滴定剩余的 $K_2Cr_2O_7$，用去 $FeSO_4$ 溶液 V_1 mL；另取一份同量的 $K_2Cr_2O_7$ 酸性溶液，也用相同的 $FeSO_4$ 溶液滴定，用去 V_2 mL。

(1) 写出 $FeSO_4$ 溶液和酸性 $K_2Cr_2O_7$ 溶液反应的化学方程式。

(2) 如上所述实验中，$m = 2.0$ g，$c = 0.2$ mol/L，$V_1 = 19.5$ mL，$V_2 = 42.7$ mL；另知上述方法中只有 96% 的碳被氧化且有机物质中碳的平均含量为 58%。试计算上述土壤中有机物质的质量分数。

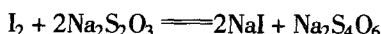
109. 现有 200 mL H_2SO_4 和 Na_2SO_4 的混合溶液，其中硫酸的物质的量浓度为 1 mol/L，硫酸

钠的物质的量浓度为 0.5 mol/L。若要配制硫酸和硫酸钠的物质的量浓度分别为 2 mol/L和 0.2 mol/L 的溶液，应加入 58% 的硫酸溶液（密度为 1.35 g/mL）多少毫升？再加蒸馏水稀释到多少毫升？

110. 有混合气体 A（由 NO、H_2、CO_2 组成），通过过量的 Na_2O_2 后，变成混合气体 B，将 B 引燃，使其充分反应，得到 70% 的硝酸溶液（无任何气体剩余）。求混合气体 A 和 B 中各气体的体积比。

111. 用氯酸钾加热分解法制得的氧气中常含有微量氯气和臭氧。为测定氯气和臭氧的含量，将氯酸钾受热分解后所得气体 V_1 L 通过足量的 KI 溶液，所得气体干燥后体积为 V_2 L(SPT)。再用 $Na_2S_2O_3$ 逐滴滴定测 KI 溶液中的 I_2，反应如下：

$O_3 + 2KI + H_2O = O_2 + I_2 + 2KOH$　　$Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2$



$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$

$V_1 = 1.00$ L，$V_2 = 0.98$ L。滴定时消耗 0.10 mol/L 的 $Na_2S_2O_3$ 溶液 0.026 7 L。则氯酸钾受热分解得到的气体里 Cl_2 和 O_3 的物质的量分别是________、________。

112. 现有 A、B、C 三种可溶性化合物，它们的阳离子分别为 Na^+、Ag^+、Mg^{2+}，阴离子为 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、NO_3^-。分别取相同质量的 A、B、C 化合物溶于水，配成溶液，所得溶液的物质的量浓度是 A > B > C，则 A 是________，B 是________，C 是________。取相同体积的三种溶液，加入足量的 $BaCl_2$ 溶液，则所得沉淀量最少的是________。

113. 将 a mol H_2S 和 1 mol O_2 置于一个容积可变的容器内进行反应。维持容器内气体的压强不变，在 120℃下测得反应前后容器内气体的密度分别为 ρ_1 和 ρ_2。若 a 的取值不同，则 H_2S 的氧化产物可能有如下三种情况：

(1) 全部是 SO_2，此时 a 的取值范围是________。

(2) 全部是 S，此时 a 的取值范围是________，并且 ρ_1 ______ ρ_2（>、<、=）

(3) 部分是 SO_2，部分是 S，此时 a 的取值范围是________，反应产生的 SO_2 物质的量为________，容器内气体的物质的量之和为________ mol（以含 a 的代数式表达）。

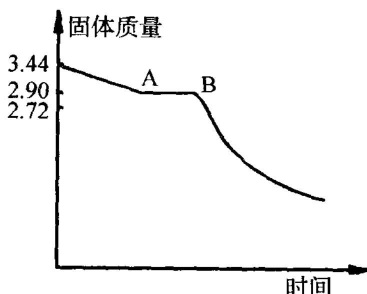
114. 0.1 mol 某烃与 1 mol 过量氧气混合充分燃烧后，通过足量的 Na_2O_2 固体，固体增重 15 g，从 Na_2O_2 中逸出的全部气体在标准状况下为 16.8 L，求该烃的分子式。

115. 研究性学习小组为测定生石膏的组成（$CaSO_4 \cdot xH_2O$），即测定 x 值，做如下实验：将含结晶水的硫酸钙放在坩埚中加热，加热前后都进行了称量。随着实验次数的增加，加热的时间不断延长。在实验中将数据整理成下表：

实验顺序（按序延长加热时间）	固体质量/g	
	加热前	加热后
1	3.44	3.26
2	3.44	3.12
3	3.44	2.90
4	3.44	2.90

实验顺序 (按序延长加热时间)	固体质量/g	
	加热前	加热后
5	3.44	2.80
6	3.44	2.78
7	3.44	2.72
8	3.44	2.72

利用数据可绘制成以下图像：



(1) 利用实验数据，通过计算推断生石膏的化学式。

(2) 通过计算解释图像中 AB 段产生的原因和相应物质的化学式。

116. 把表面被氧化的 M、N 两个铝条分别放入甲乙两种不同的溶液里，发生如下变化：①把含有 5.1 g 氧化铝的 M 铝条放入 1 L 1.2 mol/L 的 NaOH 溶液(甲)中加热，过一段时间后取出 M 铝条，甲溶液此时增重 9.9 g。②把一定质量的 N 铝条放入 1 L 1.8 mol/L 的稀盐酸(乙)中，过一会取出 N 铝条，其质量减少了 25.8 g，溶液质量增加了 25.2 g。反应前后甲、乙两溶液体积不变。

(1) 反应后甲溶液的溶质是________，其溶液的物质的量浓度为________。

(2) 反应后乙溶液的溶质是________，其溶质的物质的量浓度为________。

(3) 将反应后的一种溶液滴加到另一种溶液中，若欲滴加的量最小而产生的沉淀量最多，应当将________溶液滴加到________溶液里(填甲或乙)；产生沉淀质量最大是________。

117. 有一包白色粉末，已知内含二种未知的含氧酸盐 A 和 B(A 中含有二价金属离子 R^{2+})，把该包粉末投入水中，两者刚好完全反应并产生沉淀。过滤后得沉淀 1.25 g，将其干燥后在 1 100℃下灼烧分解，产生 0.70 g RO 型氧化物及一种可使澄清石灰水变浑浊的无色无臭气体 D。将过滤液蒸干得残渣 E 2.0 g，在 195℃时灼烧残渣 E 得两种产物，一是气态氧化物，一是水蒸气，并已知两者的物质的量比是 1:2，标准状况下的(水蒸气通过换算的)总体积是 1.68 L。试求这两种未知含氧酸盐各是什么？其质量各为多少克？

118. 现有 A、B、C、D、E 五种固体物质，常温常压下，A、B 以物质的量之比 2:3 混合溶于水，得到溶液甲，同时将产生的气体 F、G 引爆，无气体剩余；B、C 以物质的量之比 3:1 分别溶于水，产生的气体 G、H 混合引爆，也无气体剩余，得到一种液体和一种固体；

D溶于足量水产生气体I,溶液为乙,将I在足量G中燃烧,产生气体J全部导入溶液乙中,无沉淀生成,若将J导入甲中,产生白色沉淀。加热固体E,在180℃时升华得到E的蒸气,并在273℃时将2.24 L E蒸气和0.15 mol B固体都导(投)入水中,产生白色沉淀,且测得溶液的溶质只有NaCl。1 mol I最多能和2 mol F反应,得到的产物很稳定。A、C、E三种物质都含有同一种元素。

(1) 写出气体的分子式:F________、G________、H________、I________、J________。

(2) 写出化学式C、电子式B、结构式$E_{(g)}$。

(3) 写出J导入甲和乙的方程式。

119. 由铜和氧化铜组成的混合物4.64 g,用含0.12 mol硫酸的浓硫酸完全溶解,溶液用水稀释,再加入过量铁粉,产生气体1.12 L(SPT),过滤出金属固体4.4 g,求铜和氧化铜及加入的铁粉各为多少克?

120. 一种白色固体进行焰色反应呈黄色。取11.5 g该样品加入足量的盐酸,放出一种纯净的气体(固体中阴离子全部能与盐酸反应生成这种气体),将该气体通入足量澄清石灰水中得到10.0 g沉淀。试通过计算,推断该固体的成分及物质的量。

121. 取Na、Ca各一小块投入适量水中,待反应完毕后收集到$H_2$1.568 L(SPT)。取Na_2CO_3和$NaHCO_3$的混合物3.80 g溶于少量水中,将以上两种溶液合并,恰好使溶液中的Ca^{2+}、CO_3^{2-}、HCO_3^-全部转化为沉淀。反应结束后,将反应液蒸干得到白色固体8.8 g(不含结晶水)。再将这白色固体水洗、过滤、蒸干,滤纸上的不溶物为4.0 g。求:

(1) 第一次与第二次蒸干各为何物质?

(2) 投入水中的Na、Ca各为多少克?

(3) 混合物中Na_2CO_3和$NaHCO_3$的质量各为多少克?

122. 化合物A,俗称吊白块,主要用于染色工艺,具有还原性和漂白性,对热不稳定,有毒。近年报道,一些不法商人违章将A添加到米、面、腐竹、食糖等食品中增白,导致多起严重食物中毒事件。已知:

①固体$A\cdot 2H_2O$的摩尔质量为154 g/mol;

②A的晶体结构及其水溶液的电导证实A是钠盐,每摩尔A含1摩尔钠离子。

③A在水中的溶解度极大,20℃饱和溶液A的质量分数达45%。

④A的制备方法之一是在NaOH溶液中令甲醛与$Na_2S_2O_4$(连二亚硫酸钠)反应(摩尔比1:1),反应产物为A和亚硫酸钠。

A在化学上属于亚磺酸的衍生物,亚磺酸的通式为RSO_2H,R为有机基团。

(1) 写出A的阴离子结构简式。

(2) 写出上述制备A的反应方程式。

(3) 吊白块引起中毒,可能是在酶体催化下游离出甲醛,甲醛使人中毒。根据你所掌握的化学知识,甲醛为什么使人中毒?

123. 一包质量为23.24 g的粉末,它由NaCl、$CuSO_4$、Na_2O_2、K_2CO_3、$(NH_4)_2SO_4$、Na_2SO_4、KNO_3等七种物质中的某几种混合而成。

(1) 将粉末全部投入到足量的蒸馏水中,得无色溶液和气体,加热使反应完全,收集

气体干燥后的体积共 3.36 L(SPT)。

(2) 将所得溶液分成两等份，一份加入酚酞试液，呈红色，用浓度为 4 mol/L 的盐酸中和，消耗 12.5 mL 盐酸。

(3) 向另一份溶液中加入稀硝酸酸化，无气体产生，加入过量的 $Ba(NO_3)_2$ 溶液，得到白色沉淀，经过滤干燥，称重质量为 12.815 g，滤液中加入 $AgNO_3$ 溶液无现象。

(4) 所得 3.36 L 气体通过浓硫酸，体积明显减小，再通过碱石灰体积不变。

请根据以上的实验现象和数据，分析确定粉末由哪些物质组成？质量各多少克？

124. 已知 Cl_2 和 NO_2 在一定条件下可以化合成一种气态化合物 A。为了测定 A 的组成进行如下实验：

(1) 当 Cl_2 和 NO_2 混合气体以不同的比例混合时，测得其平均相对分子质量分别为 51 和 61，分别求出 Cl_2 在上述混合气体中的体积分数。

(2) 取上述不同比例的混合气体各 5 L，在一定条件下充分反应后，气体体积均为 4 L，由此写出 Cl_2 和 NO_2 反应的化学反应方程式。

(3) 设 Cl_2 的体积分数为 $x(0<x<1)$，试讨论当 x 的取值不同时(Cl_2 和 NO_2 总体积为 5 L)反应后总体积 V 随 x 变化的函数关系，将结果填入下表：

x 值	V(反应后混合气体体积)

125. 某烃 A 的相对分子质量是 156。在 CCl_4 溶液中 A 跟 Br_2 不起反应，但是在光照条件下 Br_2 可以跟 A 起取代反应，取代产物的相对分子质量是 235 的只有两种：产量较多的一种是 B；产量较少的一种是 C。另外还可得到相对质量是 314 的产物多种。

(1) 写出 A、B、C 的结构简式。

(2) 相对分子质量是 314 的有________种，试写出它们的结构简式。

126. 某烃 C_nH_m 可能是烷烃、烯烃、炔烃或芳香烃。取一定量的 C_nH_m 在空气中完全燃烧，生成 CO_2 与 H_2O 的物质的量之比为 x，试根据 x 的范围判断 C_nH_m 一定所属的类别。

当 $\frac{1}{2}\leqslant x<1$ 时，C_nH_m 为________；当 $1<x\leqslant 2$ 时，C_nH_m 为________。

127. 在真空中，用高能电子轰击一种气体分子时，分子中的一个电子可以被轰击出去，生成阳离子自由基。如苯甲酸分子被轰击：$C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_5COOH^+ + e^-$。其阳离子的相对质量与所带电荷数之比 m/z 为 122，即与此同时，这样的离子还会被轰击成其他形式的碎片（都只带一个单位的正电荷），它们由苯甲酸形成的碎片按所测得的 m/z 大小排列顺序为：122，105，77，51，…如表所列。

m/z	碎片离子	有关反应
105	$C_6H_5CO^+$	$C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_5CO^+ + OH^-$
77	$C_6H_5^+$	$C_6H_5CO^+ \longrightarrow C_6H_5^+ + CO$
51	$C_4H_3^+$	$C_6H_5^+ \longrightarrow C_4H_3^+ + C_2H_2$
……	……	……

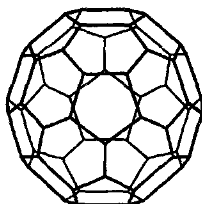
现有中学常用的有机物 A,仅由 C、H、O 元素组成,通常 A 是一种无色透明的液体,不溶于水,加热后能逐渐溶于稀 NaOH 溶液或稀硫酸,冷却后不再析出原有的物质。若用高能电子来轰击气体 A 分子,在 70 eV 下可得 m/z 为 88、73、61、45、29、27、15 等阳离子(均只带一个正电荷)。回答下列问题:

(1) 有机物 A 的相对分子质量是_______,化学式是______________。

(2) m/z 为 88 的阳离子是______________(写结构简式)。

(3) m/z 为 15 的阳离子是______________(写结构简式)。

128. 在烃的分子结构中,若每减少 2 个氢原子,则相当于碳碳间增加一对共用电子,试回答下列问题:



(1) 分子式为 C_nH_{2n-2} 的烃分子中碳碳间共用电子对数为_______。

(2) 分子式为 C_nH_{2n+6} 的烃分子中碳碳间共用电子对数为_______。

(3) C_x 可看作是烃减氢后的产物,若某物质分子中碳碳间的共用电子对数为 160,则符合该条件的碳单质化学式为______________;符合该条件的单烯烃的化学式为______________。

(4) 目前化学家们已经找到十余种富勒烯家族 C_x,它们的分子结构都是由正五边形和正六边形构成的封闭凸多面体,C_{60}就是其中的一种富勒烯,其结构见上图。若第(3)小题中 C_x 也是一种富勒烯,则 C_x 结构中五边形和六边形的个数分别是_______和_______。

129. 有铝粉和四氧化三铁组成的铝热剂,在隔绝空气的条件下灼烧,使之充分反应。将所得混合物研细并分成两等份,分别投入过量的烧碱溶液和盐酸中。充分反应后,前者消耗 m molNaOH,放出气体 0.366 L,后者消耗 n mol HCl,放出气体 V 升。若将等质量的这种铝热剂中的铝粉与足量的稀硫酸作用可得到 3.36 L 气体(均在标准状况下测定)。求:

(1) 该铝热剂的质量百分组成。

(2) m、n、V 的值。

130. Na_2CO_3 与稀盐酸的反应是分两步进行的:$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$,$NaHCO_3 + HCl = CO_2\uparrow + H_2O + NaCl$ 在 Na^+ 的物质的量浓度为 5 mol/L 的 100 mL NaOH 和 Na_2CO_3 的混合溶液中,加入 100 mL 1.5 mol/L 稀盐酸后,测得溶液中 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 的物质的量之比为 3:1。计算原混合溶液中 NaOH 和 Na_2CO_3 的物质的量浓度。

131. 加热硫酸铜晶体,随温度不断升高到 1 000℃,晶体会逐渐"释放"水蒸气、三氧化硫(并会分解)、氧气,同时生成氧化铜,而最后氧化铜转化为氧化亚铜。现将 25.0 g $CuSO_4\cdot5H_2O$ 均匀加热,缓慢升温到 1 000℃,并恒温一段时间。

(1) 反应过程中,固体产物的质量是否可能为 10 g _______(填"可能"或"不可能")。

(2) 若实验没有误差,反应完全后,气体产物除去水后,其物质的量 n(气体)的取值范围为_______。

(3) 某同学在实验中最后获得固体的质量为7.6 g,试计算该同学获得的固体物质的组成成分和它们的质量。

132. 在试剂生产中,要除去某种杂质离子,往往采用在一定条件下使之生成$M_xA_y(DE_4)_z(OH)_{12}$浅黄色复盐晶体析出。化学式中OH为氢氧根离子。而M、A、D、E代表四种未知元素。已知:①$x+y+z=12$(x、y、z为正整数)。②取9.7 g该化合物溶于稀硝酸中,滴加硝酸钡溶液,使D、E元素完全转化白色沉淀,过滤、干燥后质量为9.32 g。③滤液中A、M以阳离子形式存在,用胶头滴管取滤液2~3滴滴在白色点滴板上(或玻璃片)上,再滴加1~2滴硫氰化钾溶液,溶液显血红色。④往滤液中通入足量的硫化氢气体,使A离子全部被还原后,产生黄色沉淀物,过滤干燥后质量为0.96 g。⑤化合物中A元素的质量分数为34.64%。试通过计算推断D、E、A、M各是什么元素,求出x、y、z,并写出该化合物的化学式。

133. 现有一容积为a mL的集气瓶,用向上排气法收集NO_2,并将集气瓶倒置于水槽中,反应停止后,一部分水进入集气瓶中,形成稀硝酸。(假设溶质不向外扩散,气体均在标准状况下测定,空气中的N_2与O_2的体积比为4:1,其他成分忽略不计,且不考虑$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$,计算结果保留两位有效数字)

(1) 当收集到的NO_2为amL时,所得HNO_3的物质的量浓度为________。

(2) 若与水作用后,集气瓶中余下的气体是N_2,则原来收集到的NO_2的体积为________。

(3) 若与水作用后,集气瓶中余下的气体是N_2和O_2,则原来收集到的NO_2的体积V的范围是__________。

(4) 若收集到的NO_2体积为$\frac{3}{4}a$ mL,则所得硝酸的物质的量浓度为________。

134. 100.00 mLSO_3^{2-}和$S_2O_3^{2-}$的溶液与80.00 mL0.050 0 mol/L的K_2CrO_4的碱性溶液恰好完全反应,反应只有一种含硫和一种含铬产物;反应产物的混合物经盐酸酸化后与过量的$BaCl_2$溶液反应,得到白色沉淀,沉淀经过滤、洗涤、干燥后称量,质量为0.933 6 g。

(1) 写出原始溶液与铬酸钾溶液在碱性溶液中反应的离子方程式。

(2) 计算原始溶液中SO_3^{2-}和$S_2O_3^{2-}$的物质的量浓度。

135. 在有机溶剂中,使n mol PCl_5与n mol NH_4Cl完全反应,释放出4n mol HCl,同时得到一种白色晶体A。A的熔点为113℃,在减小压强时,50℃即可升华,在1 Pa下测得的A的蒸气密度(SPT)为15.5 g/L。

(1) 通过计算写出A的化学式。

(2) 写出生成A晶体的化学方程式。

(3) 分子结构测定实验的结论表明,同种元素的原子在A分子中所处的化学环境无差别,试画出A的结构式。

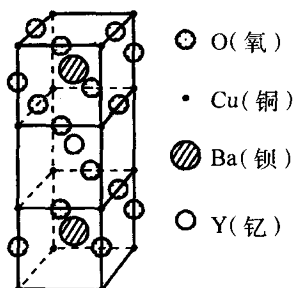
136. 某空气污染监测仪是根据SO_2与Br_2的定量反应来测定空气中SO_2含量的。溴来自一个装满酸性KBr溶液的电解槽阳极上的氧化反应。电解槽的阳极室与阴极室是隔开的。当测量某地区空气中SO_2含量时,空气(经除尘)以$1.5\times10^{-4}m^3/min$的流

速进入电解槽的阳极室，此时电流计显示的电流强度为 8.21×10^{7}A。在此条件下能保持溴的浓度恒定并恰好与 SO_2 完全反应。设被测空气中不含其他与溴反应的杂质。

(1) 写出此监测过程中发生的主要反应方程式。

(2) 计算该地区空气中 SO_2 的含量(g/m^3)。

137. $YBa_xCu_yO_z$ 是近年来被科学家发现的一种高温超导材料。$YBa_xCu_yO_z$ 中，Y、Ba、O 三种元素都有固定的化合价，分别为 +3、+2、-2，而 Cu 是 +2 和 +3 的混合价态。该化合物的结构如右图所示，可确定化学式中 x、y 的值，而 z 值，可用碘量法测 Cu，进而求得 z 值。现取 4.00×10^{-2} g$YBa_xCu_yO_z$ 样品，用稀盐酸溶解，在氮气保护下加 1 g KI 固体。样品中的 Cu^{3+} 和 Cu^{2+} 分别氧化 KI，用 0.010 0 mol/L$Na_2S_2O_3$ 溶液滴定得到的 I_2，终点时消耗 23.45 mL($Cu^{3+}+3I^{-}=CuI+I_2$，$2Cu^{2+}+4I^{-}=2CuI+I_2$)。另取一份质量相等的 $YBa_xCu_yO_z$ 样品，用稀盐酸溶解，煮沸，使其中 Cu^{3+} 全部转化为 Cu^{2+}，冷却后用碘量法滴定，终点时消耗 0.010 0 mol/L$Na_2S_2O_3$ 18.13 mL(在滴定时 $S_2O_3^{2-}$ 转变成 $S_4O_6^{2-}$)。请回答下列问题：



(1) 化学式中 $x=$ ________，$y=$ ________。

(2) Cu^{+} 在酸性环境中极易歧化，但为何 Cu^{2+} 与 I^{-} 能生成 CuI(一价铜化合物)？

(3) 写出滴定过程中反应的离子方程式，该反应适合在何种环境(酸碱性)下进行，为什么？

(4) 求出 Cu^{3+} 和 Cu^{2+} 的物质的量之比。

(5) 求出 z 值。

138. 某元素 A 能直接与ⅦA 族中 B 元素反应生成 A 的最高价化合物，在该化合物中 B 的质量分数 ω 为 0.835，在与之相应的氧化物中质量分数为 0.533。又知 A 与 B 形成的化合物为一无色透明的液体，其沸点为 57.6℃，对空气的相对密度约为 5.9。试回答下列问题：

(1) A 与 B 形成的化合物的摩尔质量为多少？

(2) 指出元素 A 的名称，并指出它属于第几周期、第几族？

(3) 写出 A 元素与 B 生成的化合物及元素 A 的氧化物的化学式。

(已知空气的摩尔质量为 28.84 g/cm^3)

139. 由 A、E、G 三种元素组成的化合物化学式为 $A_XE_YG_Z$，已知：①X、Y、Z 均为正整数，且 $X+Y+Z=9$；②将 3.1 g 该化合物完全分解，化合物中 A、E、G 完全转化为气态 A_2E_4 和 E_2G；③将混合气体通入 NaOH 溶液后，溶液增重 1.7 g；④将剩余气体通入含 8 g 溴的溴水中，恰好使溴水完全褪色；⑤如果与④中相同的气体在氧气中完全燃烧，可生成 AO_2 和 E_2O，AO_2 可使澄清石灰水变浑浊；⑥该化合物中 G 的质量分数为 51.6%。通过计算回答下列问题：

(1) 元素符号：A ________，E ________，G ________。

(2) 该化合物的化学式______________。

(3) 按同族元素性质相似，推测该化合物的可能同分异构体(写出它们的结构简式)____________，它们分别属于________物质。

140．将 3.96 g 盐 X_2YZ_4 溶于水，滴加适量稀硫酸后，再加入 0.04 mol 铁粉，恰好完全反应生成 Fe^{2+}。向反应后的溶液中加入一定量的 KOH 溶液至刚好将 Fe^{2+} 沉淀完全，过滤；将沉淀充分加热后得到 Fe_2O_3 0.03 mol。将滤液在一定条件下蒸发可得到一种纯净的不含结晶水的含氧酸正盐 A(不是复盐)，测得其物质的量为 0.08 mol。

(1) X_2YZ_4 中是否含有铁元素？

(2) 盐 A 的化学式______________。

(3) 通过计算推断出 X_2YZ_4 的化学式。

141．由 A、D、E、G 4 种元素组成的化合物的化学式为 $A_x(DE_3)_yG_z$。已知：

①x、y、z 为整数，且 $x+y+z=9$。

②该化合物与 NaOH 作用，D、E 元素转化为气体 DE_3，标准状况下其密度为 0.760 4 g/L，遇到氯气可产生白烟。取该化合物 0.250 4 g，加入 5 mL 20% NaOH 溶液，通入水蒸气，蒸馏出全部 DE_3 气体，并用 30.00 mL 0.500 0 mol/L 盐酸溶液吸收，然后用 0.500 0 mol/L NaOH 溶液滴定过量的盐酸，消耗 NaOH 溶液 20.00 mL。

③A 与 G 元素可形成 AG_2 化合物，该化合物常用作变色硅胶的指示剂，吸水后由蓝色变为粉红色。在②蒸馏出 DE_3 气体的溶液中加入 1 g KI 固体及 10 mL 6 mol/L 盐酸溶液，A 与 I^- 作用，于暗处放置 5 min 左右，用 0.100 0 mol/L $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至浅黄色，加入 5 mL 0.1% 淀粉溶液，再滴定至蓝色消失，共消耗 $Na_2S_2O_3$ 溶液 10.00 mL。

④该物质溶于水，G 与 $AgNO_3$ 作用产生白色沉淀，此沉淀不溶于 HNO_3。取该化合物 0.250 4 g，溶于 25 mL 水中，以 K_2CrO_4 溶液为指示剂，用 0.100 0 mol/L $AgNO_3$ 溶液滴定至出现淡红棕色沉淀不消失为终点，消耗 $AgNO_3$ 溶液 20.00 mL。

试通过计算和推理确定 A、D、E、G 各是什么元素；求出 x、y、z 的值，并写出化合物的化学式。

142．石油及其分馏物在供氧不足时燃烧，常常产生 CO，这也是常见的大气污染物之一。将某气态烃在 5 倍体积的纯氧中燃烧，产物通过足量 Na_2O_2 并在电火花连续作用下充分反应，生成的气体体积缩小到燃烧产物体积 3/8(气体温度都在 100℃以上，1.01×10^5 Pa 时测定)

(1) 试写出通式为 C_xH_y 的某烃供氧不足时燃烧的化学方程式。

(2) 若 1 mol 某气态烃在供氧不足时燃烧，产物在足量 Na_2O_2 和电火花连续作用下产生 3 mol O_2，且固体 Na_2O_2 增重范围为 $90\text{ g}\leqslant\Delta W\leqslant118\text{ g}$，求该烃可能的分子式和燃烧产物与 CO_2 的物质的量之比，并将结果填入下表。

烃的分子式	$n(CO):n(CO_2)$

143. 由三种化合物组成的混合物 X,组成它们的三种化合物互为同分异构体,经实验测得下列结果:

①分取 A、B、C 各 3 g,在 127℃、1.01×10^5 Pa 下气化,测得体积均为 1 640 mL。将等质量的 A、B、C 3 种有机物在过量的氧气中燃烧,在标准状况下均生成 3.36 L CO_2 和 3.6 g 水。

②实验表明,A、B 2 种有机物与金属钠反应有氢气放出,C 与金属钠不反应,实验测得 3.6 g 混合物 X 与足量的金属钠反应完毕后在标准状况下收集到 0.56 L H_2。

③实验表明 A、B 均能被氧化剂所氧化,C 不被氧化剂所氧化。只有 A 被氧化的最终产物是羧酸,实验测得 3.6 g 有机混合物 X 被充分氧化后,分离出 2.22 g 羧酸。试回答:

(1) 混合物中含有哪些有机物?

(2) 求混合物组成中各成分的物质的量之比。

144. 化合物 CO、HCOOH 和 OHCCOOH 分别燃烧时,消耗的 O_2 和生成的 CO_2 的体积比都是 1:2。后两者的化学式可以分别看成是(CO)(H_2O)和$(CO)_2(H_2O)$,也就是说:只要化学式符合[$(CO)_m(H_2O)_n$](m 和 n 均为正整数)的各种有机物,它们燃烧时消耗的 O_2 和生成的 CO_2 的体积比总是 1:2。现有一些只含 C、H、O 三种元素的有机物,它们燃烧时消耗的 O_2 与 CO_2 的体积比是 3:4。请回答:

(1) 这些有机物中,相对分子质量最小的化合物的化学式为____________(要求写出推导过程)。

(2) 某两种碳原子数相同的符合上述条件的有机物,若它们的相对分子质量分别为 a 和 b($a<b$),则 $b-a$ 必定是________(一个数)的整数倍。

(3) 在这些有机物中有一种化合物 A,相对分子质量为 116,A 可以发生水解反应生成 B 和 C,则 A 的化学式为____________(要求写出推导过程),B 的结构简式为____________,C 的结构简式为____________。

145. 在一固定容积的密闭容器中,保持一定温度和一定条件下进行以下反应:A(g) + 2B(g)$\rightleftharpoons$3C(g)。已知加入 1 mol A 和 3 mol B 且达到平衡后,生成了 a mol C。

(1) 达到平衡时 C 在反应混合物中的质量分数为________(用字母 a 表示)。

(2) 在相同实验条件下,若在同一容器中改为加入 2 mol A 和 6 mol B,达到平衡后,C 的物质的量为________ mol(用字母 a 表示)。此时 C 在反应混合气中的质量分数________(填“增大”、“减小”或“不变”)。

(3) 在相同实验条件下,若在同一容器中改为加入 2 mol A 和 8 mol B,要求平衡后 C 在反应混合气中的质量分数不变,则还应加入 C ________ mol。

(4) 在同一容器中加入 n mol A 和 $3n$ mol B,则平衡时 C 的物质的量为 m mol。若改变实验条件,可以使 C 的物质的量在 $m\sim2m$ 间变化,那么 n 与 m 的关系是________(用字母 n、m 的关系式表示)。

146. 硝酸工业尾气中氮的氧化物(NO、NO_2)是大气主要污染物之一。可用以下方法进行治理:$4NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + 2NaNO_2 + 2H_2O$,$NO_2 + NO + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$。现有标准状况下 a L NO_2(其中体积分数为 20%的气体是 N_2O_4)和 b L NO 的混

合气体，恰好可被 200 mL NaOH 溶液完全吸收。

(1) 欲保证工业尾气全部被吸收，则 a、b 的值应控制在________范围。

(2) NaOH 溶液的物质的量浓度为________ mol/L。

(3) 试讨论 a、b 的值与生成的 $NaNO_3$ 和 $NaNO_2$ 物质的量(设分别为 n_1、n_2)的值之间的关系：①当生成的产物全部是 $NaNO_2$ 时，n_1 = ________，n_2 = ________；②当产物兼有 $NaNO_3$ 和 $NaNO_2$ 时，n_1 = ________，n_2 = ________。

147. 现有铁和铜组成的合金共 a mol，其中铜的物质的量为 x，研成粉末后全部投入含 b mol HNO_3 的稀溶液中，微热使其充分反应，且 HNO_3 的还原产物只有 NO，试回答下列问题：

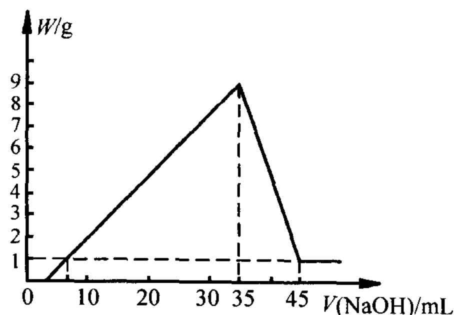
(1) 用粒子符号填写下表(列出全部可能出现的情况)：

成分 \ 组序	①	②	③	④	⑤	⑥
残留固体成分						
溶液中金属离子						

(2) 当溶液中金属离子只有 Fe^{2+}、Cu^{2+} 时，b 的取值范围是(用 a、x 表示)________。

(3) 当 $x = 0.5$ 且溶液中只有 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 且物质的量相等时，在标准状况下共产生 672 mL NO 气体时，则 a = ________，b = ________。

148. 准确称取 6 g 铝土矿样品(含有 Al_2O_3、Fe_2O_3 和 SiO_2)放入盛有 100 mL 某浓度的 H_2SO_4 溶液的烧杯中，充分反应后过滤，向滤液中加入 10 mol/L 的 NaOH 溶液，产生的沉淀的质量 W 与加入的 NaOH 溶液的体积如图所示。根据图示回答下列问题：



(1) 中和 H_2SO_4 溶液，耗去 NaOH 溶液的体积为________ mL。

(2) H_2SO_4 溶液的物质的量浓度为______ mol/L。

(3) 沉淀 Al^{3+} 耗去 NaOH 溶液的体积为________ mL，沉淀 Fe^{3+} 耗去 NaOH 溶液的体积为________ mL。

(4) 列式计算铝土矿中各成分的质量分数。

149. 质量为 1.52 g 的含两种固态单质的混合物与过量的盐酸反应，放出一种体积为 0.896 L 的气体，反应后还有 0.56 g 残留物。

在另一实验中，1.52 g 同样的混合物与过量的 10% 的 NaOH 溶液反应，这时也有 0.896 L 的气体放出，但有 0.96 g 不溶的残留物。

在第三个实验中，1.52 g 起始混合物隔绝空气加热到高温，这时生成一种化合物，该化合物在盐酸中全部溶解并释放出 0.448 L 的一种易自燃的未知气体。将所

得的全部气体通入 1 L 充满氧气的密闭容器中，该未知气体与氧气反应后，容器中的压强减小到 1/10。

请写出上述各反应的化学方程式，并用计算证明其正确性(气体取标准状况，相对原子质量取整数)

150. $YBa_2Cu_3O_x$ 是近年来被科学家发现的一种高温超导材料，其零电阻墨迹温度 $T_{CO}=90\,K$。$YBa_2Cu_3O_x$ 分子中含氧量 x，x 在 6.5～7.0 之间，一般 x 值越接近 7.0，T_{CO}越高。由于在 $YBa_2Cu_3O_x$ 中，Y、Ba、O 三元素都有固定的化合价，而 Cu 是 +2 和 +3 的混合价态。用碘量法对 Cu 测定可求得含氧量 x。碘量法是氧化还原滴定法的一种，通常可用标准碘溶液直接滴定还原性物质，也可应用某些氧化性物质在酸性溶液中释放出单质碘的性质，用标准还原剂如 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定释放出的碘，间接计算该氧化性物质的含量。在滴定中 $S_2O_3^{2-}$ 转变成 $S_4O_6^{2-}$。在碘量法测定中，Cu^{3+} 和 Cu^{2+} 均被还原为 CuI。

今取 40 mg $YBa_2Cu_3O_x$ 样品，用稀盐酸溶液，在氩气保护下，加入 1 g KI 固体，样品中的 Cu^{3+} 和 Cu^{2+} 分别氧化得到的 I_2 用 0.01 mol/L $Na_2S_2O_3$ 滴定，终点时耗去 23.45 mL；另取一份质量相同的 $YBa_2Cu_3O_x$ 样品，用浓盐酸溶解，煮沸使其中 Cu^{3+} 全部转化为 Cu^{2+}，冷却后用碘量法滴定，终点时耗去 $Na_2S_2O_3$ 溶液 18.13 mL。

(1) 写出滴定过程中所发生的主要反应方程式。

(2) 求出含氧量 x。

(3) $YBa_2Cu_3O_x$ 超导体中 Y 是 39 号元素。经试验，在 $YBa_2Cu_3O_x$ 中 Y 可由其他元素代替，制得一系列 $T_{CO}=90\,K$ 的超导体。你认为哪些元素可代替 Y？写出它们在周期表中的位置。

151. 有强烈气味的无色液体 A 在 100℃蒸馏时，其组成不变。此液体的蒸气密度(相对空气)随温度而改变，100℃时为 1.335，20℃时为 2.50，若将液体加到新制的 $Cu(OH)_2$(取化学计量的碱)中，沉淀溶解，制成淡蓝色溶液。将 1 g 液体 A 与过量浓硫酸一起加热时，则放出密度(相对空气)为 0.966 的气体 360 mL；若将 1 g 液体 A 加到含过量 MnO_2 的 H_2SO_4 溶液中，则放出比前一种气体重 1.57 倍的相同体积的另一种气体(体积均以标准状况计)。

(1) 确定液体 A 的组成，进行必要的计算并用化学方程式证明答案。

(2) 解释为什么蒸馏时此液体的组成不变？为什么它的蒸气的相对空气的密度会随温度的变化而改变？

152. 将 50 mL 0.8 mol/L 一元酸和其同体积、同浓度的钠盐溶液放入电解槽的阳极室。阴极室同阳极室隔开以避免两个极室的溶液相混。通过电解槽的电荷量为 1 929.86 C。当电解停止时阳极室溶液 pH 为 4.57。由阳极放出的气体在过量的氧气中燃烧，燃烧产物相继通过分别装有浓 H_2SO_4 和 $Ba(OH)_2$ 溶液洗气瓶，装有 $Ba(OH)_2$ 溶液的洗气瓶增重 2.64 g。

(1) 写出该电解槽中有机酸的化学式和名称，写出电解中发生在阳极上的反应方程式。

(2) 计算该有机酸的电离平衡常数。

153. 1975年，化学家斯利温凯等在 -196℃的低温下，用紫外线照射氪和氟的混合气体成功地制得了 KrF_2。KrF_2 比 Xe 的氟化物有更强的氧化性，例如，将溶于液态 HF 的 KrF_2 和 Au 反应可以得到化合物 A，而将 A 缓慢加热到 60℃，得到一种橙红色的金的氟化物 B。经分析：A、B 中所含的成分分别为：Kr 20.29%，Au 47.58%，F 32.13%；B：Au 67.47%。F 32.25%。

(1) A、B 的化学式分别为________、________。

(2) A 受热分解得到 B 的化学方程式为________。

154. 固体 A 是由碳、氢、氧、钾四种元素组成的复合物。每摩尔 A 中含有 1 mol$n$ 元酸（$n<3$）、1 mol 该酸的酸式盐和 2 mol 结晶水。用 A 配成的溶液，加入少量的酸或碱后，溶液的 pH 基本不变（这种溶液叫缓冲溶液）。现取 5.080 g A 物质，配成 100.0 mL 溶液。

①取 25 mL 的 A 溶液，加入适量稀硫酸，刚好使 40.00 mL0.1mol/L 的 $KMnO_4$ 溶液褪色。把反应后的溶液稀释至 90.00 mL，经测定溶液中只有 K^+、Mn^{2+}、SO_4^{2-} 和 H^+ 离子，且 K^+ 的物质的量浓度为 0.100 mol/L。在反应过程中有二氧化碳气体放出，收集这些 CO_2，经干燥后完全被碱石灰吸收，最后使碱石灰增重 0.880 0 g。

②另取 25.00 mL 的 A 溶液，恰好与 30.00 mL0.5 mol/L 的 NaOH 溶液完全中和并生成 E 盐。

据此回答下列问题：

(1) 推断 A 的分子式。

(2) 为什么 A 的溶液中加入少量的酸或碱后，溶液的 pH 基本不变？

(3) 写出 A 与 $KMnO_4$ 溶液反应的化学方程式。

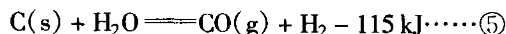
155. 用空气和水蒸气一起作为氧化剂制得的煤气为混合煤气。在炉内氧化层发生下列反应：$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) + 394\ kJ$……①

$2C(s) + O_2(g) = 2CO(g) + 222kJ$……②

$2CO(g) + O_2(g) = 2CO_2(g) + 566\ kJ$……③

高温下，氧化层尾层和还原层发生反应④和⑤：

$CO_2(g) + C(g) = 2CO(g) - 172kJ$……④



$C(s) + H_2O = CO(g) + H_2 - 115\ kJ$……⑤

最终制得混合煤气。如果使放热反应所放出的热能补偿吸热反应所吸收的热，那么无须外界供热。据此回答下列问题：

(1) 欲使生产连续进行，空气与水蒸气的体积比至少是多少（空气中 N_2/O_2 的比是 79/21 = 3.76）？

(2) 当空气和水蒸气之间为最小体积比时，写出与碳反应制得混合煤气的总反应的化学方程式。

(3) 这种混合煤气的体积百分比组成（设成分是 CO、H_2、N_2 三种气体）。

156. 化学需氧量（COD）是水体质量的控制项目之一，它是量度水中还原性污染物的重要

指标。COD 是指用强氧化剂(我国采用 $K_2Cr_2O_7$)处理一定量水样时所消耗的氧化剂的量,并换算成以 O_2 作为氧化剂时,1 L 水样所消耗 O_2 的质量(mg/L)。

现有某废水样品 20.00 mL,加入 10.00 mL0.040 00 mol/L$K_2Cr_2O_7$ 溶液,并加入适量酸和催化剂,加热反应 2h。在指示剂存在下用 0.100 0 mol/L$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 溶液滴定多余的 $K_2Cr_2O_7$,共用去$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 溶液 12.00 mL。

(1) 已知 $K_2Cr_2O_7$ 在酸性溶液中作氧化剂时还原成 Cr^{3+},写出 $K_2Cr_2O_7$ 溶液与 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 溶液反应的化学方程式。

(2) 计算 20.00 mL 废水所消耗的 $K_2Cr_2O_7$ 的物质的量。

(3) 计算该废水的 COD。

(4) 在煅造、机械、造纸、电镀、蓄电池等工厂所排放的污水中,COD 特别高的是________。

157. 现有一可能由 $CuCl_2$、$FeSO_4$、KOH、$Fe_2(SO_4)_3$ 中的两种或更多种物质组成的混合物 A,取一定量的 A 分成两等份,每份不足 100 g,把两份混合物分别溶于足量的水中,得到澄清溶液,将其中一份酸化并通入足量的硫化氢气体,得到沉淀 11.2 g;在另一份溶液中,浸入质量为 100 g 的铁棒,经过一段时间后铁棒质量变为 98 g,溶液体积为 500 mL。经测定,其中 $c(Fe^{2+}) = 0.5$ mol/L。通过计算回答下列问题:

(1) 11.2 g 沉淀为何物?

(2) 每份混合物的组成和质量。

158. 有人曾对 $CuSO_4 \cdot H_2O$ 的加热分解作了进一步的深入研究,发现 $CuSO_4$ 分解为 CuO 之前有一黄色物质 A 产生。A 遇水生成另一种不溶于水的蓝色固相物 B,同时有 $2/3SO_3^{2-}$ 溶于水。蓝色固相物 B 能溶于稀 H_2SO_4。若将 B 进行差热分析,发现有三个吸收峰,其起峰温度依次为:60℃,412℃和 690℃,其失重百分比(失重量占分析样总重)依次为 3.83%,11.5%和 17.0%(相对原子质量:H　1.01　O　16.0　S　32.1　Cu　63.6)试回答:

(1) 写出黄色中间产物 A 的化学式______________。

(2) 写出蓝色固相物 B 的化学式______________。

(3) 写出黄色中间产物 A 与水反应的化学方程式。

(4) 依次写出蓝色固相物 B 在 60℃、412℃和 690℃时的分解反应式。

159. 某种含有结晶水的羧酸 E,在适宜的温度下可以完全分解为 CO_2、CO 和 H_2O。取试样 E 6.30 g,使其完全分解,生成 CO_2 2.20 g,CO 1.40 g,H_2O 2.70 g。若中和0.252 0 g E 的分解产物,则需要消耗 20 mL0.2 mol/L 的 NaOH 溶液;若使 0.005 mol E 完全转化为乙酯,则需要 0.460 g 乙醇。试计算 E 的相对分子质量,并推出 E 的化学式及结构简式。

160. 加热固体 A 到 250℃以上,A 分解成固体 B、气体 C 和 D。冷却气体 C 和 D,它们会生成盐 E。分析表明,A 含 6.66% H、23.1% N、62.8% F 和某金属 X。

(1) 确定 X 是什么元素?

(2) A～E 各物质是什么?发生了哪些反应?

(3) A 叫做什么?

第五章　化学实验

第一节　化学实验基础知识

化学是一门以实验为基础的科学。关于实验的考查内容包括如下几方面：

1．化学实验仪器的正确使用。

2．试剂的取用和常见试剂的保存(包括有害化学试剂的安全使用与事故紧急处理)。

3．化学基本实验操作，如称量、加热、沉淀、结晶、重结晶、过滤(抽滤)、蒸发浓缩、常压蒸馏与回流、分液、离子交换、升华、萃取等。

4．常见阳离子、阴离子、有机物官能团和气体的检验。

5．物质的制备(无机物与有机物)、分离和提纯。

6．定量实验：溶液浓度的配制、硫酸铜结晶水含量的测定、中和滴定等。

7．实验设计和创新实验。

一、化学实验常用仪器

1．中学化学中常用仪器

仪器		用　途	使用注意事项
名称	仪器简图		
试管	普通试管	①少量物质溶解，②小剂量物质间的反应，③溶液加热，④收集少量气体，⑤硬质大试管可用来组装发生装置	加热时外壁无水滴，盛液量小于1/3容积
	具支试管	①用作反应容器可少打一孔，②代替洗气瓶使用，③代替蒸馏烧瓶进行小剂量蒸馏，④其他用途	
	离心试管	主要用来进行沉淀的离心沉降和观察少量沉淀的生成及沉淀颜色的变化，用于半微量分析时的离子分离和鉴别	不可直接在酒精灯或其他热源上加热
烧杯		①溶解，②配液，③反应器，④短时盛装或承接液体，⑤盛放有腐蚀或易潮解固体在天平上称量，⑥大烧杯可代替水槽进行排水集气，⑦可作简易水浴控温加热	盛液加热时外壁无水珠，盛量少于1/3，盛液量不过2/3，隔石棉网加热

仪器		用途	使用注意事项
名称	仪器简图		
烧瓶		①加热容器,②收集气体(作喷泉),③作安全瓶,④圆底烧瓶可代替蒸馏烧瓶	加热应垫石棉网,加热液体盛量少于 1/3
		①用于蒸馏法分离液体混合物,②代替圆底烧瓶组装气体发生装置,③充当洗气瓶	加热时垫石棉网,蒸馏液应保持在 1/3 ~ 2/3 为宜
		主要用于反应过程中需要搅拌的实验,或复杂实验设计的多功能仪器	
锥形瓶		①反应器(如中和滴定),②蒸馏液体的接受器,③洗气瓶	滴定时只振荡,不搅拌
启普发生器		适用于不溶于水的块状固体和液体在不需要加热的条件下制取气体	不加热,反应热不明显,气体在反应液中溶解度小,固体呈块状或大颗粒
坩埚		用于固体物质的灼烧或去掉结晶水合物中结晶水	放在泥三角上加热,瓷坩埚不可用于加热碱性物质
曲颈甑		用于制取易腐蚀橡胶塞、软木塞的某些气体或液体(低沸点)物质,如硝酸、溴单质	加热要垫石棉网
蒸发皿		用于浓缩或蒸发结晶	移动热的蒸发皿要用坩埚钳夹取

2．盛装化学物质的容器

仪器		用途	使用注意事项
名称	仪器简图		
试剂瓶	广口瓶	瓶颈内壁磨砂配置玻璃塞,适合于盛装固体及糊状物,不适合盛液体,因口厚倾倒液体时容易洒落。棕色瓶用于盛放见光分解的固体物,如 $AgNO_3$、$KMnO_4$ 等	不能加热,不宜作反应器。

仪器		用途	使用注意事项
名称	仪器简图		
试剂瓶	细口瓶	用来盛放液体试剂，防止液体挥发	不能受热，不能盛放固体，盛放碱性液体必须配置木塞或橡胶塞
	滴瓶	配有磨砂胶头滴管，能较长时间地储存溶液，但不可盛放碱性溶液	胶头滴管不可交换，不能让液体试剂进入胶头中
集气瓶		①收集气体，②物质与收集气体反应，③充当某些气体之间反应器（如 SO_2 与 H_2S）	不能加热，燃烧物不能接触集气瓶底和内壁
储气瓶		用于储备不溶于水的气体	使用前要检漏
洗气瓶		实验受到限制时，用于制取纯净气体或利用气体进行某些性质的实验	盛液约占容积1/3，不得超半。导气管长进短出，不可接反
干燥管		有单球与双球之分，只能用来盛放固体干燥剂，用于除去水分，或吸收杂质气体。自组装的U形管干燥器，固液干燥剂都能盛装	干燥管干燥气体时，大头进，小头出。不可加热
洗瓶		多用于容器分析（中和滴定）时洗涤附着在锥形瓶内壁的溶液，使测量结果准确	
表面皿		①用于烧杯加热液体时作烧杯盖，②将固体物质放入其中进行称量，③可以组合成气室，进行定性实验	

3. 液体体积计量仪器

仪器	量筒	容量瓶	移液管	滴定管	滴管
用途	精度不高的计量仪器,精确到 0.1 mL	配制一定物质的量浓度溶液	能精确量取固定体积的液体	精度高达 0.01 mL,定量实验取液	吸收或滴加少量液体
注意事项	①取量在量程内 ②平视读数 ③不作反应器 ④不取用过冷过热液体(应室温)	①先检漏 ②溶质应在烧杯中溶解,待室温再转入 ③洗涤烧杯要少量多次 ④不储存液体	放液后,若有悬挂液体,让尖嘴与瓶壁接触使其自由落下,不可吹出	酸碱滴定管不可错用。氧化剂试液必须用酸性滴定管取用或滴加	捏压胶头排空气,再吸取液体,移动或存放滴管均须垂直

4. 加热仪器

	酒精灯	酒精喷灯	水浴	油浴	砂浴
加热范围	300 ℃ ~ 400 ℃	较高温度 800 ℃	40 ℃ ~ 100 ℃	100 ℃ ~ 200 ℃	300 ℃ ~ 400 ℃
注意事项	①不用盖帽,②禁止燃灯添酒精,③禁止灯点灯,④用灯罩盖灭灯火,不可吹灭	使用挂式酒精喷灯,点灯前要充分灼热灯管。关闭开关即灭火	间接控温,均匀加热反应物		

5. 其他仪器

仪器	漏　斗					冷　凝　管		
图形				热滤漏斗		直冷凝管	球冷凝管	蛇冷凝管
用途	短颈漏斗用于添加液体,长颈漏斗用于过滤	液体添加,必须液封,安全漏斗添加液体有缓冲作用	①控量添加液体,②分离互不相溶的液体	用于趁热过滤的液固分离	与吸滤装置配套用于减压过滤	可直立可倾斜,冷却效果较差	直立冷凝,冷凝效果好	
注意事项	一贴两低三靠	长颈必须插入反应液面下	不可加热,使用前要检漏	关键是保温。降温结晶会堵塞	装置内气密性好,形成低压	用水冷却,水下进上出,不可逆向流动	一般直立冷凝	倾斜冷凝会发生爆炸

6．质量测定仪器

质量测定仪器有托盘天平、分析天平、电子天平。这里只回顾托盘天平。托盘天平(台秤)精度低，精确到0.1 g。称量时请记诗句：粗略称量用台秤，稳平之后先调零，左物右码切记心，先大后小夹砝码，记毕回码再到零。

【例5-1】 准确量取25.00 mL$KMnO_4$溶液，可选用的仪器是　(　　)

(A) 50 mL量筒　(B) 50 mL移液管

(C) 50 mL酸式滴定管　(D) 50 mL碱式滴定管

【解析】 量液既要注意尽量减小误差，又要注意所取液体性质($KMnO_4$有强氧化性)。仪器的精确性是：移液管 > 滴定管 > 量筒。但移液管只有固定体积，无刻度，无法取出定容以外的体积，故选C。

【例5-2】 有一未知量物质，某同学在称量过程中将砝码放入左盘，药品放在右盘。他加的砝码为12 g，并将游码从标尺零处移至0.5 g处，才使天平平衡，于是该同学得出物质的质量为12.5 g。他的结论正确吗？药品质量应为多少克？

【解析】 他的结论是错的。所有天平都是根据杠杆原理设计的。移动的游码质量应该加在右边，称量守恒式是：物质质量 = 游码质量 + 砝码质量。所以他的实际称量的物质质量应为砝码减游码⇒$12 - 0.5 = 11.5$(g)。

【例5-3】 用酒精灯加热时，需要垫石棉网的仪器有①烧杯　②坩埚　③锥形瓶　④蒸发皿　⑤试管　⑥烧瓶　(　　)

(A) ②④⑤　(B) ①②③　(C) ④⑤⑥　(D) ①③⑥

【解析】 常见化学仪器中，能直接用酒精灯加热的有试管、蒸发皿、坩埚、燃烧匙。必须垫石棉网才能加热的有烧杯、烧瓶、锥形瓶、蒸馏烧瓶。故选D。

【例5-4】 有一支50 mL的酸式滴定管，其中盛有稀硫酸，液面恰好在10 mL刻度处。现使管内溶液全部流入量筒，所得溶液的体积为　(　　)

(A) 10 mL　(B) 40 mL

(C) 大于10 mL、小于40 mL　(D) 大于40 mL

【解析】 弄清仪器构造是解题的关键。滴定管滴定液体从上向下流，所以它的零刻度在上，量程内是圆柱体，由容积最大刻度到尖嘴部是圆锥体，这部分液体不记在量程内。全部流下的液体体积是$40\,mL + V_{圆锥} > 40\,mL$，故选D。

二、试剂的取用和保存

1．化学试剂的取用原则

(1) 腐蚀性、有毒物质。不嗅、不触、不尝。

(2) 固体药品。少量粉末用药匙或放纸槽内送入试管底部，固体颗粒用镊子。试剂一旦取出，不要放回原瓶，将多余试剂放入指定容器(碱金属、钙、白磷除外)。

(3) 液体药品。取少量，用滴管；取大量，采用倾倒法。

①量筒量取。取下瓶塞倒放桌面，一手拿量筒，一手拿试剂瓶(标签对虎口)，倒出所需量。

②滴管吸取。捏瘪橡皮乳头，赶出空气，松开手指，吸入试液。不得将滴管插入容器

以防污染试剂。滴管专管专用,用完后放回原处。若要准确量取液态试剂,需用滴定管或移液管。

化学试剂取用应该做到:粉末不沾壁,块状滑到底;试剂防污染,标签防腐蚀。

开启易挥发液体瓶塞时,瓶口不能对着眼睛,以防开启后瓶内蒸气喷出伤害眼睛。

2. 常见试剂的保存

化学试剂保管不当,会失效变质,影响实验效果,造成浪费,甚至发生事故。化学试剂变质,多数是受外界因素的影响,如空气中的氧气、二氧化碳、水蒸气以及环境温度、光照等,使试剂发生氧化、还原、潮解、风化、腐蚀、分解、挥发、升华、聚合等。针对不同试剂的性质采取不同的保存措施。

(1) 见光易分解物质,贮存在棕色试剂瓶中,存放阴暗处,如 $AgNO_3$、HNO_3、$KMnO_4$、H_2O_2、溴水等;$AgBr$、I_2 等除用棕色瓶外,还要用黑纸包裹试剂瓶,并置于冷暗处密封保存。

(2) 易与空气中 O_2 或 CO_2、H_2O 反应或易分解、挥发的物质,要保存在密闭试剂瓶中,如浓氨水、Na_2SO_3、电石、干燥剂等。

(3) 盛放碱性物质的试剂瓶不宜用玻璃塞,如 $NaOH$、Na_2SiO_3、Na_2CO_3 等。

(4) 盛放强氧化剂或有机溶剂的试剂瓶不宜用橡胶塞,如 HNO_3、浓 H_2SO_4、$KMnO_4$、汽油、苯、CCl_4 等。

(5) 特殊试剂的保存。K、Ca、Na 等保存在煤油中;白磷保存在水中;氢氟酸贮存在塑料瓶中;$FeSO_4$ 溶液要加少量 H_2SO_4 和铁粉,防止水解和氧化。

(6) 剧毒物质。如 KCN、$Hg(NO_3)_2$ 等,专柜存放,并备案。

三、化学实验基本操作

1. 玻璃仪器的洗涤

要根据附着物质的性质选择合适试剂洗涤。如久盛石灰水的容器内壁有白色附着物,可用稀盐酸洗涤;做碘升华实验,容器内壁会附结紫黑色碘,用碘化钾溶液或酒精浸洗;久盛高锰酸钾溶液的器壁上粘有黑褐色物质,可选用草酸溶液清洗;做银镜的试管,应用稀硝酸洗涤;仪器内壁沾有油垢,用热纯碱溶液清洗;试管内壁附着硫磺,可用 CS_2 清洗。

清洗干净的玻璃仪器,器壁应形成均匀水膜,无成滴水珠和无成股水流下,则认为已洗净。

2. 加热操作

(1) 常见加热仪器。可以加热的仪器有:试管、坩锅、蒸发皿(均可直接加热);烧杯、烧瓶、锥形瓶(均需垫石棉网加热)。作为供热仪器的有酒精灯和酒精喷灯、电炉等。

(2) 常见加热方法

①水浴。物质需要均匀加热,加热温度高于室温,但低于 100 ℃时,则采用水浴加热。

②油浴和砂浴。要求被加热物质受热均匀,温度又高于 100 ℃时,可使用油浴或砂浴。

③电加热。通过调节电阻可控制加热温度。

3. 溶解操作

(1) 液体物质的溶解。主要看密度与溶解过程的热效应。如果是溶解过程剧烈放

热，密度大于水的液体，应该缓缓地沿玻璃棒倒入水，即时搅拌，尽快散热（如浓 H_2SO_4 的稀释）

（2）固体物质的溶解。①将溶质研细，增大接触面积；②加热；③搅拌，加速扩散。

（3）气体的溶解。①防倒吸安全装置。a.隔离式（图 1），导气管末端不与液体接触。如制溴苯实验中吸收 HBr 气体。b.倒置漏斗式（图 2），因漏斗容积较大，当水进入漏斗时，烧杯液面下降显著，漏斗口脱离液面，漏斗中水回落到烧杯中。吸收易溶于水的气体可采用该吸收装置或图 5 装置。c.接受式（图 3），使用较大容积的容器可将倒吸过来的液体储存起来，防止进入加热的容器中。

②防堵塞迫使装置。液封式（图 4），流动的气体若在前方受阻，容器中的压强过大，容易出事故，所以应该安一个导管与大气连通。

③恒压式（图 6）。分液漏斗与烧瓶内气体相同。保证漏斗中液体顺利流出。

④防爆安全装置。属散热式，在导气管内塞进金属丝吸收散热，也可防止回火。

⑤防污染安全装置。a.燃烧式，有毒可燃气体如 CO，被燃烧掉（图 7）。b.吸收式，有毒气体如 Cl_2、SO_2、NO_x、H_2S 等，一般采用图 8 装置，让它们与碱液反应掉。c.收集式，用气球把有害气体收集起来另行处理。如图 9。

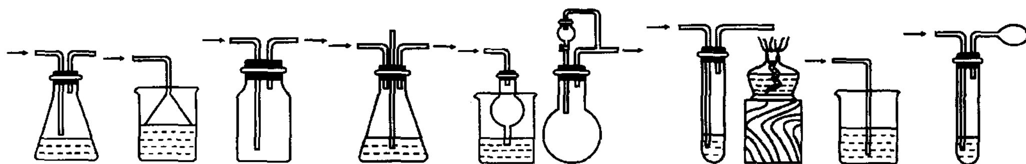


图 1　图 2　图 3　图 4　图 5　图 6　图 7　图 8　图 9

（4）一套装置多种用途。开发常规装置的用途是我们的着重点，也是思维发散的必然结果。像上图 3 装置，你认为它有哪些用途？（洗气、集气、贮气、量气、安全瓶、气体反应……）

4．分离与提纯

（1）蒸发浓缩与重结晶。蒸发浓缩一般在水浴上进行。若溶液太稀，也可放在石棉网上直接加热蒸发。用蒸发皿蒸发时，皿内盛放液体的量不超过其容量的 2/3。

重结晶是提纯固体物质的一种方法。把待提纯物质溶解在适量水中，除去杂质离子，滤出不溶物后，蒸发浓缩到一定程度，冷却析出溶质晶体。晶体颗粒大小，决定于溶质溶解度和结晶条件，如果溶液浓度较高、溶质的溶解度小，冷却较快，并不断搅拌溶液，所得晶体较小；如果溶液浓度不高，缓慢冷却，就能得到较大的晶体，这种晶体夹带杂质少，易于洗涤，但母液中剩余的溶质较多，损失较大。

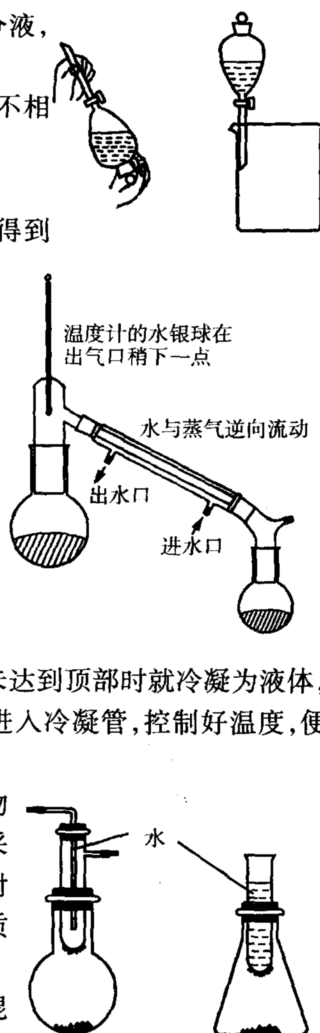
若结晶一次所得物质的纯度不合要求，可加入适量溶剂溶解晶体，经蒸发再进行一次结晶——重结晶。

（2）萃取与分液

①分液。把两种互不相溶的液体（密度不同）分开的操作，使用的仪器是分液漏斗。分液不一定要萃取。

②萃取。萃取是利用溶质在互不相溶的溶剂里溶解度的不同，用一种溶剂把溶质从

另一种溶剂所组成的溶液中提取出来的方法。萃取后常需分液，操作见右图。



选用萃取剂要符合两个条件：萃取剂与原溶液中溶剂互不相溶；溶质在萃取剂中的溶解度要大于在原溶剂中的溶解度。

(3) 蒸发和蒸馏(分馏)

①蒸发。将含有固体溶质的溶液进行浓缩或蒸干，然后得到留下的部分。如粗盐提纯。在操作中要不断搅拌以防迸溅，最后利用余热使晶体析出。蒸发也不同于灼烧，灼烧是在坩埚中高温加热，蒸发是在蒸发皿中进行，温度一般不会太高。

②蒸馏。是要得到蒸出的部分，它是把沸点差较大的不同液体相互分离的操作。沸点差越大，分离效果越好。

③分馏。是将液体混合物在特定设备内同时进行多次部分汽化和部分冷凝，从中提取纯物质(或一定温度范围的混合物)的蒸馏过程。分馏又称为分级蒸馏或精馏。这种方法适用于互溶而且沸点相差很小的多组分混合液的分离。在实验室，分馏是在分馏柱(或称分凝器)内进行的。当蒸馏出来的混合蒸气进入分馏柱后，挥发度小的物质的蒸气在还未达到顶部时就冷凝为液体，又流回蒸馏瓶里。挥发度大的物质的蒸气一直上升到顶部，进入冷凝管，控制好温度，便可将各种物质分离(见上图)。

(4) 升华。利用某些物质有升华特性，将它从固体混合物中(加热)分离出来的方法。如食盐中混有碘，提取碘单质常采用右图装置。升华操作是将欲纯化的固体物质和冷凝器密封在石英管或陶瓷管中(也可置于坩埚内)，受热后，升华的物质便沉积在冷凝器表面。

(5) 渗析。渗析主要用来提纯和精制胶体分散系。把混有离子或分子杂质的胶体分散系装入半透膜袋中，扎好袋口，系在玻璃棒上，然后悬挂在盛有蒸馏水的烧杯中。一定时间后，大部分小离子、分子杂质便通过半透膜从高浓度的溶胶中进入水中，从而大大减少胶体中的杂质成分。半透膜常用胶棉薄膜、醋酸纤维素薄膜、羊皮纸、肠衣等。

(6) 盐析。利用某些物质在加某些无机盐时溶解度下降而凝聚的性质进行分离。如从皂化液中分离出肥皂、甘油，以及蛋白质的盐析等。

(7) 离子交换。常用的交换剂为有机离子交换树脂，依据其性质不同，可分为阳离子交换树脂、阴离子交换树脂及特殊离子交换树脂。阳离子交换树脂只交换阳离子，阴离子交换树脂只交换阴离子。

四、常见气体的制备实验

1．气体的制取

装置图	条件	制气反应原理式
	固＋固$\xrightarrow{\triangle}$ 制气	O_2：$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2$ CH_4：$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{\text{碱石灰}} Na_2CO_3 + CH_4$ NH_3：$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$
	固＋液$\longrightarrow$ 制气	H_2：$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$ CO_2：$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$ H_2S：$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$ C_2H_2：$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$(放热明显)(简易装置) NO_x：$Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_x + H_2O$ 拓展：O_2：$2Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4NaOH + O_2$($H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2$) HCl：浓盐酸$\xrightarrow[\triangle]{\text{浓}H_2SO_4}HCl$ NH_3：浓氨水$\xrightarrow{NaOH}NH_3$ Cl_2：$KClO_3 + HCl \longrightarrow Cl_2 + KCl + H_2O$
	固＋液$\xrightarrow{\triangle}$ 制气	Cl_2：$MnO_2 + 4HCl$(浓)$= MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ HCl：$NaCl(s) + H_2SO_4$(浓)$= NaHSO_4 + HCl$ HNO_3：$NaNO_3 + H_2SO_4$(浓)$= NaHSO_4 + HNO_3$ 拓展：SO_2：$Cu + 2H_2SO_4$(浓)$= CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$
	液＋液$\xrightarrow{\triangle}$ 制气	C_2H_4：$C_2H_5OH \xrightarrow{170\,℃} C_2H_4 + H_2O$(浓 H_2SO_4 催化剂) CO：$HCOOH \xrightarrow{\text{浓硫酸}} CO + H_2O$

2．收集装置

气体收集装置一般根据气体的水溶性和密度来确定。

	排水法或排溶液	向上排空气法	向下排空气法
收集装置			
气体性质	气体不易溶于水或特定溶液。如 CO_2 通饱和 $NaHCO_3$，Cl_2 通饱和食盐水，与空气接触就反应的气体 NO 等。	密度比空气大(式量 > 29)	密度比空气小(式量 < 29)
气体	H_2、CH_4、CO、NO、N_2	NO_2、CO_2、Cl_2、O_2、SO_2	NH_3、H_2
注意事项	①集气瓶装满水(无气泡)，用玻璃片盖好，倒立水槽中。②导管口应置于集气瓶口。③当气泡连续均匀地放出后，再开始收集	①集气瓶要干燥。②导管要插到接近集气瓶瓶底，使瓶内空气排净。③用向上排空气法收集气体时，瓶口盖上玻璃片或纸片；用向下排空气法收集气体时瓶口塞上棉花	

通常用排水法收集到的气体较纯净，并易于观察到气体是否已集满；用排空气法收集的气体较干燥，一般不易观察到气体是否已集满。

3．气体的净化与干燥

实验室制备的气体中，常含有少量杂质(如酸雾或水汽)，需要经过净化和干燥才能得到纯净气体。除去气体中的水分叫气体的干燥，除去其他杂质气体叫气体的除杂或净化。

(1) 气体干燥。气体干燥是通过干燥剂来实现的，干燥剂装在干燥装置中。常用的干燥装置有三种：球形管、U 形管、洗气瓶。固体干燥剂装于球形管或 U 形管中，液体干燥剂装于洗气瓶内。大剂量气体需通过干燥塔干燥。干燥剂的选择要根据气体性质而定，总的原则是所用干燥剂不与被干燥的气体反应：碱性干燥剂不能干燥酸性气体；酸性干燥剂不能干燥 NH_3；中性干燥剂($CaCl_2$ 不能干燥 NH_3，因 NH_3 能跟 $CaCl_2$ 反应生成氨合物 $CaCl_2·8NH_3$)选择余地大；氧化剂性干燥剂不能用来干燥常温下易表现出还原性的气体，如浓硫酸不能干燥 H_2S、HI、HBr，但可以干燥 CO、H_2、SO_2。常见气体的干燥见下表。

干燥剂		可干燥的气体	干燥装置
碱性	氢氧化钠固体、生石灰、碱石灰	H_2、O_2、N_2、CO、CH_4、NH_3、C_2H_4、C_2H_2 等	干燥管大进小出，洗气瓶长进短出，U 形管左右进出均可
中性	无水氯化钙	H_2、O_2、N_2、CO、CH_4、CO_2、SO_2、HCl、C_2H_4、C_2H_2 等	
酸性	硅胶、P_2O_5	H_2、O_2、N_2、CO、CH_4、CO_2、SO_2、HCl、H_2S、C_2H_4、C_2H_2 等	
	浓硫酸	H_2、O_2、N_2、CO、CH_4、CO_2、SO_2、HCl、HF、NO	

(2) 气体的除杂与净化

①除杂原则。不减少被净化气体,不引进新杂质。

②除杂方法。

a. 水吸收法,易溶于水的气体杂质用水吸收(如 HX、NH_3 等)。

b. 酸碱吸收法。酸性气体杂质用碱性试剂吸收,如可用 NaOH 溶液吸收 CO_2、SO_2、HCl 等,碱性气体杂质用酸性试剂吸收,如可用浓硫酸吸收 NH_3。

c. 沉淀法。将杂质气体转变为沉淀而除去,如用 $CuSO_4$ 溶液除去 H_2S 气体,化学方程式:$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$。

d. 固化法。将杂质气体与固体试剂反应生成固体而除去。如通过灼热的铜粉可除去 O_2,通过灼热的镁粉可除去氮气。

e. 转化法。将杂质气体转化为所需气体。如除去 CO_2 气体中的 CO 时,可将气体通过灼热的 CuO;除去 CO_2 中的 HCl,可通过饱和的碳酸氢钠溶液。

③注意事项

a. 选择的除杂试剂,只跟杂质反应,不与净化气体反应。如除去 CO_2 中的 HCl 时,不能选择 NaOH 溶液,也不宜选择 Na_2CO_3 溶液,而应选择饱和 $NaHCO_3$ 溶液。

b. 除杂务尽。例如除去 CO 中的 CO_2 时,选择 NaOH 溶液就比澄清石灰水好,因为 $Ca(OH)_2$ 微溶于水,澄清石灰水的溶质质量分数太小,吸收 CO_2 的量有限,NaOH 浓溶液质量分数大,吸收 CO_2 充分。

c. 有多种杂质需要除去时,应注意除杂顺序。

4. 气体体积测量

量气瓶(和洗气瓶进气方向相反的洗气瓶 + 量筒)利用排开水的体积测气体体积。

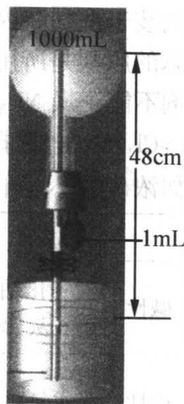
5. 气体综合性实验

通常是:制取装置→净化→干燥→收集→尾气处理。

6. 喷泉实验

(1) 基本原理。气体极易溶于水或相应的溶剂之中,使烧瓶内外形成较大的压强差。大气压把溶液压入烧瓶内,形成喷泉。流体总是从高压区流向低压区。

(2) 形成喷泉的基本条件。气体在水中的溶解度大,气密性好,装置干燥。



【例 5-5】 (1) 利用如图所示的数据,求出形成喷泉所需要的气体溶解度范围。

(2) 在如图所示的装置中,烧杯中装的是水,在相应温度下,能用作喷泉实验的气体是 (　　)

(A) HCl(1:500　273 K)　　(B) NH_3(1:700　298 K)

(C) SO_2(1:40　298 K)　　(D) CO_2(1:1　298 K)

(3) 以上图装置做 SO_2 气体的喷泉实验,要使实验能够成功,你认为可以作哪些改进?

(4) 如果烧瓶内是空气,让你做喷泉实验,你有哪些途径或方法,请一一说出你的设

想和具体操作步骤。

【解析】（1）$p_{水} = \rho gh = 1 \times 10^3\ kg/m^3 \times 10\ m/s^2 \times 48 \times 10^{-2}\ m = 4\ 800\ Pa$

$p_{气} = \dfrac{(1\ 000\ mL - a\ mL) \times 101\ 325 Pa}{1\ 000\ mL}$　$p_{气} + p_{水} < p_{大气}$，即

$4\ 800\ Pa + \dfrac{(1\ 000\ mL - a\ mL)}{1\ 000\ mL} \times 101\ 325\ Pa < 101\ 325\ Pa$　$a > 47.4\ mL$

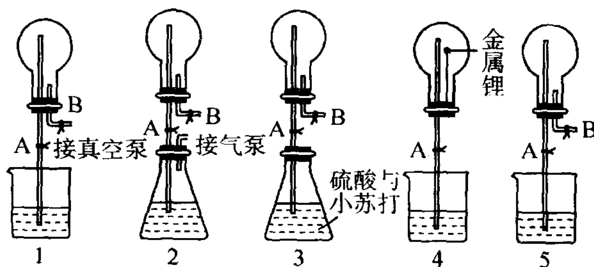
（2）A 和 B

（3）由上述公式和 SO_2 气体性质，我们不难作出如下改进：

①降低喷水导管的高度；②减小烧瓶的体积；③增加胶管中水的体积；④改水为 NaOH 溶液，或 $KMnO_4$ 溶液，或 Na_2S 溶液；⑤降低水温和烧瓶气体的温度等。

（4）抓住减小烧瓶内的压强这一关键解决问题（见下图）。

①由图 5 知，打开止水夹 B，用开水不停地浇烧瓶，一段时间后关闭 B，冷却再用冷水浇烧瓶底，打开 A 处止水夹；②接真空泵抽气，抽气一段时间后再打开 A 处止水夹；③按图 2 接气泵，打开 A、B 处止水夹，向锥形瓶内鼓气；④按图 3，打开 A、B 处止水夹；⑤按图 4 先在烧瓶中放入适量的锂，吸收瓶内的 O_2 和 N_2，再打开 A 处止水夹。



五、化学实验能力

化学实验能力包括：①正确操作实验仪器的能力；②按实验步骤进行实验的能力；③科学选择仪器、试剂和实验条件的能力；④正确观察、测量、分析和判断的实验能力；⑤对实验方案进行选择、组合、设计和创新能力；⑥正确处理数据、表达结果及评价能力。要夯实实验基本功，必须做到以下几点：

1．熟练掌握化学实验仪器的使用和实验操作

（1）对化学实验的基本操作的掌握要准确、规范、熟练，并能用简练的文字表达，要具备运用正确的化学实验基本操作完成规定的化学实验的能力。

（2）要重视实践，勤于动手，善于动脑，掌握每一步操作的要领和原理，既要知其然，又要知其所以然。

（3）掌握常见仪器，要正确识别形状，知其名称，了解仪器的规格，掌握它们的使用范围、操作要求和使用注意事项。

2．重视化学实验原理和实验方法，灵活迁移

（1）熟练掌握常见阳离子、阴离子、有机物官能团和气体的检验。

（2）熟练掌握常见化学物质的制备、分离、纯化、干燥和收集等方法。

(3) 熟练掌握溶液浓度的配制、中和滴定、误差分析等定量实验操作技能。

3．综合实验的设计和创新

设计实验方案必须思考以下几点:①实验目的;②充分了解反应原理和各物质的物理化学性质;③反应的条件;④正确选用实验仪器;⑤实验过程有无副反应或干扰因素及消除办法;⑥仪器连接顺序的合理性;⑦操作步骤及注意事项;⑧安全因素、环境保护和成本;⑨造成误差的可能原因。

实验设计要求:设计科学,装置合理,程序正确,流畅美观。要达此目的必须做到:

(1) 准确、全面、熟练、牢固地掌握基础知识,对元素化合物性质要融会贯通。

(2) 仔细审题。设计实验方案的试题多为新情境题,需要对知识进行纵横延伸或综合变通,要善于对新信息进行比较、评价和筛选,能将抽象问题具体化,具体问题抽象化。

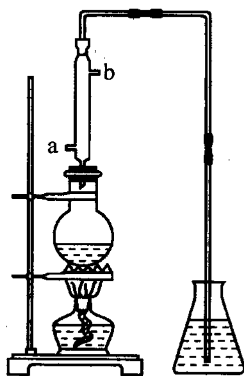
信息给予题,通常题干长、信息多、思维容量大。具体方法是通读全题,找出“主干”:①明确实验目的。②充分利用已知信息。③善于捕捉重要信息,展开联想,特别是高于课本的新信息,要迅速与旧知识联系、比较,明确其相似点和不同点,从而确定相应的原理、装置和现象。④灵活运用所给数据。综合实验多结合定量测算,读题时先找出所给数据或物理量,仔细分析它与最终求算量的关系,判断是否可直接求解,还需什么量,可测哪些量,然后确定求算方法。⑤综合归纳,串点织网。用框图直观地将实验方法、步骤、流程贯通全题。总原则是:化繁为简,逐步前进。

【例 5-6】 市售乙醛通常为 40%左右的乙醛溶液。久置的乙醛溶液会产生分层现象,上层为无色油状液体,下层为水溶液。据测定,上层物质为乙醛加成物$(C_2H_4O)_n$,它的沸点比水的沸点高,分子中无醛基。乙醛在溶液中易被氧化。为从变质的乙醛溶液中提取乙醛(仍得到溶液),可利用如下反应原理:$(C_2H_4O)_n \xrightarrow{H^+} nC_2H_4O$。

(1) 先把混合物分离得到$(C_2H_4O)_n$,再将混合物放入分液漏斗,待分层清晰后分离,操作是________。

(2) 证明部分乙醛是否已被氧化的实验操作和现象是________。

(3) 将少量乙醛溶液滴入浓硫酸中,有黑色物质生成。请用化学方程式表示这一过程________。



(4) 提取乙醛的装置如图,烧瓶中放的是$(C_2H_4O)_n$和6 mol/L H_2SO_4的混合液,锥形瓶中放蒸馏水。加热至混合液沸腾,$(C_2H_4O)_n$缓慢分解,生成的气体导入锥形瓶的水中。

①用冷凝管的目的是________,冷凝水的进口是________。(填“a”或“b”)。

②锥形瓶内导管口出现的气泡从下上升到液面的过程中,体积越来越小,直至完全消失,这现象说明乙醛的何种物理性质?________。

当观察到导管中的气流已很小时,必要的操作是________。

③若 $n=3$,则$(C_2H_4O)_n$的结构简式是________。

【解析】 本题的化学试验既有基本实验操作,又有基础知识的应用。

(1) 考查分液操作要求。

(2) 证明乙醛是否部分被氧化成乙酸,事实上是对乙酸的检验。

(3) 浓硫酸具有强的氧化性,把乙醛氧化成黑色的炭,H_2SO_4 被还原成 SO_2。

(4) ①用冷凝管的目的是使水蒸气冷凝回流,防止硫酸浓度变大,以免乙醛被氧化。②锥形瓶内导管口出现的气泡从下上升到液面的过程中,体积越来越小,直至完全消失,说明生成的乙醛易溶于水。当观察到导管中的气流已很小时,烧瓶中的气体压强已经减小,所以要及时撤除导管,防止发生倒吸现象。③$(C_2H_4O)_3$ 分子中无醛基,又要满足有机物中 C、H、O 的价数,只能成环状。

答案:(1) 打开分液漏斗活塞,将下层液体放入烧杯内,把上层液体从分液漏斗上口倒出。

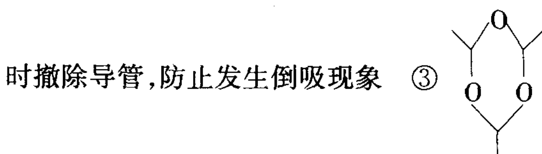
(2) 取少量下层水溶液,滴加石蕊试液,如果溶液呈红色,说明部分乙醛已被氧化。

(3) $CH_3CHO + 2H_2SO_4 \xlongequal{} C + CO\uparrow + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$

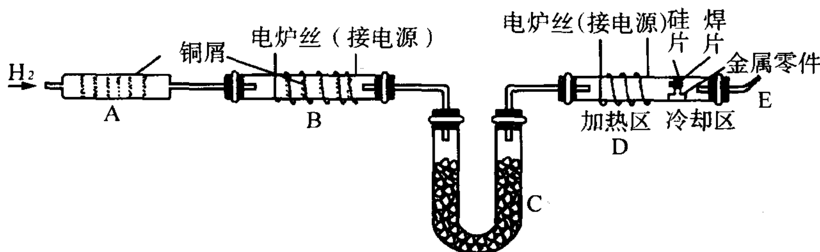
或 $CH_3CHO + 3H_2SO_4 \xlongequal{} C + CO_2\uparrow + 3SO_2\uparrow + 5H_2O$

或 $CH_3CHO + H_2SO_4 \xlongequal{} C + CO\uparrow + CO_2\uparrow + SO_2\uparrow + H_2O$

(4) ①使水蒸气冷凝回流,防止硫酸浓度变大,以免乙醛被氧化;a　②易溶于水,及时撤除导管,防止发生倒吸现象　③



【例 5-7】 在半导体工业中,有一道工序叫烧氢,其目的是将单晶硅与金属零件焊接在一起,其工艺流程如下图。生产时,将半导体硅片、焊片和金属零件从石英管口送入加热区,在氢气还原气氛中加热使焊片熔化,将单晶硅与金属零件焊接在一起,尾气在石英管口出口处点燃。工业用氢气虽含氢气在 99% 以上,但烧红工艺中的氢气纯度要求极高,故氢气点燃前一定要进行处理。简要回答下列问题:



①装置 B 的作用是________,发生的化学反应方程式为________________。

②装置 C 中的物质是________,其作用是________________________________。

③在 D 的出口处点燃氢气前,应检验氢气纯度,操作方法是________________。

④装置 A 起安全瓶作用,可防止氢气燃烧回火,引起爆炸。其中填充大量铜屑的作用是________________。

【解析】 围绕高纯度氢气展开思考。①装置 B 的作用是除去 O_2(N_2 不与一般金属作用,Mg、Li 等活泼金属例外)$2Cu + O_2 \xlongequal{\triangle} 2CuO$,生成的 CuO 会被过量氢气还原:$CuO + H_2$

$\stackrel{\triangle}{=\!=\!=}$ $Cu + H_2O$。铜相当于催化 H_2、O_2 化合,所以后步要除湿。

②按常理,干燥 H_2 各类干燥剂都能用,H_2SO_4、P_2O_5 受热可能气化,腐蚀加工零件金属,所以不用。只能用高熔点干燥剂,如 $CaCl_2$、碱石灰或硅胶等。

③装置 A 起安全瓶作用,填充大量铜屑的作用是吸收热量降低温度(铜导热很好),可防止氢气燃烧回火,引起爆炸。

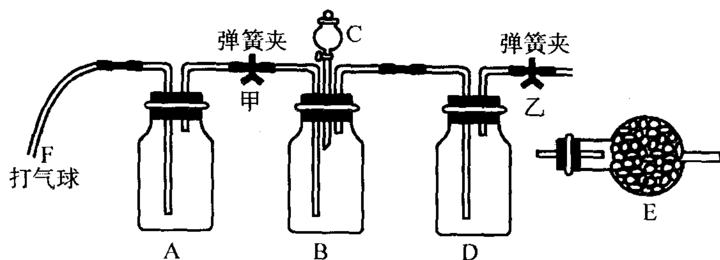
答案:①除去 O_2,$2Cu + O_2 \xlongequal{\triangle} 2CuO$　$CuO + H_2 \xlongequal{\triangle} Cu + H_2O$

②无水 $CaCl_2$(或碱石灰)吸收 H_2O

③用口径适宜的带导管的橡皮塞封住 D 管口后,用小试管收集 H_2 验纯

④吸收热量,降低温度

【例 5 - 8】 工业产品碳酸钠中,常混有氯化钠,测定碳酸钠质量分数的仪器装置如图:



供选用的试剂有:NaOH 溶液、饱和石灰水、蒸馏水、浓硫酸、稀硫酸、浓盐酸、稀盐酸、硝酸、碱石灰、无水氯化钙、无水硫酸铜、试样(含有少量氯化钠的碳酸钠)。

请回答:

(1) 各有关仪器中使用的药品及作用:

A ________,作用____;

B ________,作用____;

C ________,作用____;

D ________,作用____;

E ________,作用____;

F ________,作用____。

(2)实验步骤(到得到实验数据止):

①称量试样质量及装有干燥剂的球形干燥管的质量,并记录数据。

②____;

③____;

④____;

⑤____;

⑥____;

⑦____。

【解析】 解答定量实验题一般采用如下步骤:①审题明意,统筹安排;②根据题中信息,搜索化学反应原理;③联系教材中相关实验,找出突破口;④明确所用仪器和装置作

用;⑤通过相关项计算求得目标量。具体到本题:精确测定碳酸钠质量分数⇒利用样品中碳酸钠和酸反应生成 CO_2→碱石灰干燥管吸收 CO_2→称量干燥管前后质量→求得 CO_2 净质量→算出碳酸钠质量分数。精度要求:用空气赶尽产生的 CO_2,除尽空气中原有 CO_2。由此不难知道:A 的作用是吸收空气中的 CO_2,用饱和石灰水或 NaOH 溶液;B 中装试样;C 中装稀酸(硫酸或盐酸,最好是稀硫酸);D 中装干燥剂浓 H_2SO_4;E 中装能吸收 CO_2 的试剂;F 有双重作用:第一次鼓空气,赶尽仪器装置内空气中的 CO_2;第二次鼓空气,赶出残留在仪器装置中反应产生的 CO_2。

答案:(1) A.饱和石灰水或 NaOH 溶液;吸收空气中的 CO_2;B.试样:产生 CO_2;C.稀 H_2SO_4 或盐酸,使试样转化成 CO_2;D.浓 H_2SO_4;干燥 CO_2 气体;E.碱石灰(过量);吸收反应产生的 CO_2;F.第一次鼓空气,以赶尽仪器装置内空气中的 CO_2;第二次鼓空气,赶出残留在仪器装置中反应产生的 CO_2。

(2) ②在接球形干燥管前,先检查装置的气密性;③有关仪器中装上药品待用;④打开甲、乙弹簧夹,用打气球鼓气,以赶尽装置中的 CO_2,然后接上已称量过装有吸收剂的球形干燥管;⑤关闭甲弹簧夹,将分液漏斗中的稀 H_2SO_4 加到装有试样的平底烧瓶上;⑥反应完全后,打开弹簧夹甲,用打气球鼓气,直至装置中的 CO_2 全部赶出为止;⑦称量干燥管质量并记录数据。

【例 5-9】 铬化合物中,Cr(Ⅵ)主要以 CrO_4^{2-}(溶液为黄色)和 $Cr_2O_7^{2-}$(溶液为红色)形态存在,在酸性条件下具有很强的氧化性,能被还原剂还原成 Cr^{3+}(溶液为紫色);Cr(Ⅵ)化合物水溶性很强,而铬(Ⅲ)化合物水溶性很低。试回答下列问题:

(1) 用 $K_2Cr_2O_7$ 可以装配检验司机是否酒后开车的装置。其检测方法的设想是________,现象是________________,离子方程式____________________________。

另一方面,铬对环境造成污染,其中,Cr(Ⅵ)的毒性比铬(Ⅲ)毒性强 200 倍。制革厂排放的污泥中约有 1/3 是有机物,其余是大量的含铬物质,直接排放污泥会对环境造成污染。1996 年,外国科学家研究成功了一种技术,它较好地解决了制革厂废物利用与环境保护问题。工艺流程如下:

①污泥与普通粘土以一定比例混合(污泥占 25%～30%)后制成砖坯,在窑中 850 ℃～950 ℃温度灼烧;②灼烧前期向窑中鼓入补充了氧气的空气;③灼烧后期改用普通空气,且故意限制入窑空气的数量,使呈缺氧状态。烧制完成后,直至窑温降至 200℃以下,才允许空气自由流通。试回答:

(2) 前期鼓入富氧空气的原因是____________________________________。

(3) 后期限制空气流入量的原因是__________________________________。

【解析】 此题是一个信息给予题,首先要认真审题,弄清题目有哪些新的信息,综合已学过的知识,通过类比、迁移分析解答问题。

(1) 装配检验司机是否酒后开车的装置的设计思想是利用 $K_2Cr_2O_7$ 的强氧化性。即设计一个洗气瓶,瓶中盛放酸性 $K_2Cr_2O_7$ 溶液,让被检测者向其中吹气,现象是:酒后开车的人呼出的气体中含有酒精,使溶液由橙红色($Cr_2O_7^{2-}$)转化为紫红色(Cr^{3+})。

(2) 前期鼓入富氧空气的原因即弄清烧制砖坯的原理是砖坯在窑中(850 ℃～950 ℃)灼烧,燃料是有机物。有机物在氧气充足的条件下燃烧,放出足够的热量,使砖坯烧制成

功,否则无法制成火砖。

(3) 后期限制空气流入量的原因可以联想到氧气的性质(具有强氧化性),空气中的氧气可以把低价态的化合物氧化成高价态的化合物。所以限制空气流入量的原因是保证+6价铬化合物转变成+3价铬化合物,并稳定地以+3价铬化合物形式被固定在火砖内,否则,如以+6价铬化合物存在,在雨水淋湿或施工淋水时,铬会被溶解出来而污染环境。

答案:(1) 设计一个洗气瓶,瓶中盛放酸性 $K_2Cr_2O_7$ 溶液,让被检测者向其中吹气,现象是:酒后开车的人呼出的气体中含有酒精,使溶液由橙红色转化为紫红色,有关的离子方程式是:$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ = 3CH_3COOH + 4Cr^{3+} + 11H_2O$

(2) 烧掉有机物,否则无法制成火砖;燃烧有机物在氧气充足的条件下进行,放出足够热量,还可节省燃料

(3) 保证+6价铬化合物转变成+3价铬化合物,并稳定地以+3价铬化合物形式被固定在火砖内,否则,+6价铬化合物的存在,会被雨水或施工淋水溶解出来而污染环境。

【例 5-10】 Na_2CO_3 是一种很重要的化学物质,某学生拟在实验室中制备并分析 Na_2CO_3 的纯度。下面是他的实验过程:

实验一　Na_2CO_3 的制备

用 50 mL NaOH 溶液吸收 CO_2 气体制备 Na_2CO_3。为防止通入的 CO_2 过量而生成 Na_2HCO_3,他设计了如下步骤:a. 用 25 mL NaOH 溶液吸收过量的 CO_2 气体,至 CO_2 气体不再溶解;b. 小心煮沸溶液 1 ~ 2 min;c. 在得到的溶液中加入另一半(25 mL)NaOH 溶液,使溶液充分混合。

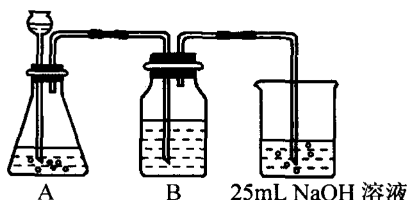


图 1

(1) 他能否制得较纯净的 Na_2CO_3? ________。理由是____________________。

(2) 按他的设计,第 a 步实验装置如图 1:①装置 A 使用的试剂是石灰石和盐酸溶液。可否使用纯碱代替石灰石? ________,原因是________________________________。

②装置 B 使用的试剂是________,作用是______________________________。

③为了后续的煮沸、混合等实验,装 NaOH 溶液的容器还可使用________。(填实验仪器)

④有人认为实验步骤 b、c 的顺序对调,即先混合再煮沸更合理,你认为对吗? ________,为什么? ____________________________。

实验二　Na_2CO_3 的纯度分析

实验中的部分仪器见图 2 所示。某同学用图 3 测定 Na_2CO_3 试样的纯度(杂质不与水反应),其中 A 容器中盛有 Na_2CO_3 样品 10.0 g,分液漏斗内盛有稀 H_2SO_4,B 容器内为碱石灰固体。他利用碱石灰的增重求出纯净的 Na_2CO_3 质量,再求纯度。他重复正确操作了 3 次,结果数据出现了较大偏差(设原容器中 CO_2 气体的含量可忽略不计,各容器内反应完全,

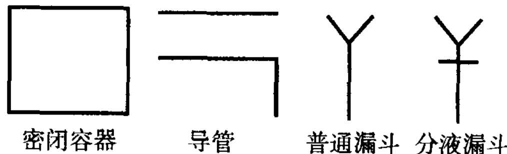


图 2

下同)。

(3) 请你分析出现较大偏差的原因________________________。

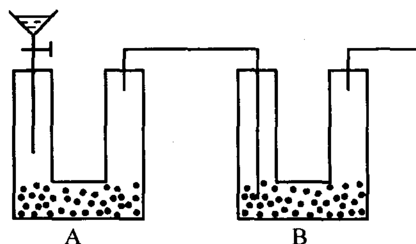


图 3

通过仔细分析,该同学重新设计了一套实验装置(图 4)。并回答有关问题:(实验室中可供选择的试剂和药品还有 Zn 片、浓 H_2SO_4、NaOH 溶液、$CaCO_3$ 固体、蒸馏水)

(4) 该同学新设计的装置是否已完整,如有必要,可在 B、D 虚线框内画出合适的装置简图;如要用到药品或试剂,应在右下角注明。

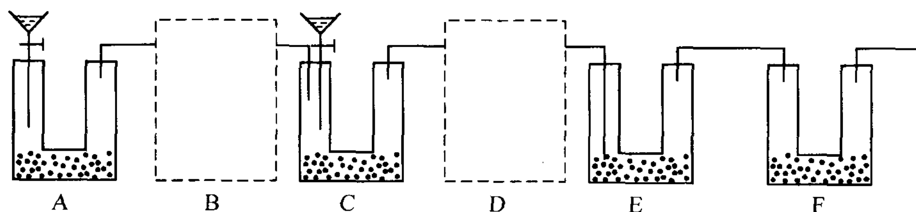


图 4

(5) A 装置中分液漏斗所盛液体为________,U 形管内盛有________,A 装置在整套装置中的作用________________________;F 装置的作用是________________________。

(6) 如果 B、D 内部不设计任何装置而直接连通 ACE,则实验结果将________(偏高、偏低、无影响)。

(7) 如果实验后 E 装置质量增重 3.96 g,则该 Na_2CO_3 试样的纯度为________。

【解析】 此题考察应试者的观察力、思维力、想象力和创造力。其策略是尽可能令应试者身处陌生情景,利用原有的知识基础,提取、加工、理解新情景显现的信息,提出解决问题的方案和策略,形成知识、发展知识,达到考察应试者学、识、才三者统一的水平。

(1) 实验一是 Na_2CO_3 制备。实验原理是第 a 步生成 Na_2HCO_3,其中过量溶解的 CO_2 气体煮沸时除去,第 c 步是 Na_2HCO_3 恰好被 NaOH 中和完全转化为 Na_2CO_3,所以按他的设计可以制备纯净的 Na_2CO_3。

(2) ①按图 1 设计,A 是简易的启普发生器,只适用于块状固体和液体反应,而 Na_2CO_3 是粉末状固体,所以实验中不能用碳酸钠代替石灰石作为 CO_2 气体发生器。②因为用盐酸制取 CO_2 气体,HCl 具有挥发性,所以用水除去 CO_2 中混有的 HCl。③为了后续的煮沸、混合等实验,装 NaOH 溶液的容器还可使用锥形瓶。④实验步骤 b、c 的顺序对调,即先混合,再煮沸是不合理的;若不先驱出溶液中溶解的 CO_2 气体,实验 c 加入的 NaOH 将有一部分消耗于与 CO_2 的反应,使 $NaHCO_3$ 不能完全转化为 Na_2CO_3。

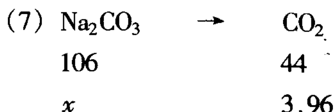
(3) 图 3 测定 Na_2CO_3 试样的纯度装置,实验原理是 A 容器中盛有的 Na_2CO_3 样品与分液漏斗内盛有的稀 H_2SO_4 反应,生成的 CO_2 被 B 容器内的碱石灰固体吸收,利用碱石灰

的增重求出纯净的 Na_2CO_3 质量，再求纯度。这样可以分析出现较大偏差的原因是①U 形管 A 中的 CO_2 气体未全部进入 U 形管 B；②U 形管 A 中的反应有少量的水蒸气进入 U 形管 B，使得碱石灰增重的量不完全是 CO_2 的量。

(4) 要克服图 3 装置的缺陷(产生的 CO_2 没有被碱石灰完全吸收或水蒸气又被吸收)，某同学又设计了新装置图 4。A 应产生能推动 CO_2 向右移动的气体(该气体不会与装置中的试剂反应)，所以 B 中不加装置；D 中加一个盛浓 H_2SO_4 的洗气瓶，吸收水蒸气，防止水蒸气进入盛有碱石灰的 U 形管。

(5) 根据题给信息和上述(4)的分析，该气体为不应与装置中的试剂反应的气体或惰性气体，则只能利用 Zn 片与稀 H_2SO_4 或 NaOH 溶液反应制取 H_2，再利用 A 中生成的 H_2 推动 C 中的 CO_2 气体向右运动，使 C 中的 CO_2 气体全部被 E 中的碱石灰吸收；而空气中水蒸气和 CO_2 等气体倒吸到装有碱石灰的 E 中，影响测定结果，这样只有在 E 的后面尾接 F 可防止。所以 F 的作用是①导出 H_2 的通道；②吸收进入 F 中的水蒸气、CO_2 等气体，使 E 中碱石灰的增量即为反应生成的 CO_2 的量。

(6) 如果 B、D 内部不设计任何装置而直接连通 ACE，则实验结果将偏高，原因是碱石灰吸收了 H_2O。



(7) Na_2CO_3 → CO_2

106　　44

x　　3.96

$x = 3.96 \times 106/44 = 9.54(g)$

Na_2CO_3 试样的纯度为 $9.54/10.0 \times 100\% = 95.4\%$。

答案：(1)能；实验①生成 $NaHCO_3$，其中过量溶解的 CO_2 气体煮沸时除去，在实验③ $NaHCO_3$ 恰好被 NaOH 中和完全转化为 Na_2CO_3。

(2) ①不能；实验中使用的 CO_2 气体发生器，只适用于块状固体和液体反应，Na_2CO_3 是粉末状固体　②水；除去 HCl　③锥形瓶　④不合理；若不先驱出溶液中溶解的 CO_2 气体，实验③加入的 NaOH 将有一部分消耗于与 CO_2 的反应，使 $NaHCO_3$ 不能完全转化为 Na_2CO_3。

(3) ①U 形管 A 中的 CO_2 气体未全部进入 U 形管 B　②U 形管 A 中的反应有少量的水蒸气进入 U 形管 B，使得碱石灰增重的量不完全是 CO_2 的量。

(4) B 中不加装置；D 中加一个盛浓 H_2SO_4 的洗气瓶。

(5) 稀 H_2SO_4(NaOH 溶液也可)；Zn 片；A 中生成的 H_2 推动 C 中的 CO_2 气体向右运动，使 C 中的 CO_2 气体全部被 E 中的碱石灰吸收；F 的作用：①导出 H_2 的通道；②吸收进入 F 中的水蒸气、CO_2 等气体，使 E 中碱石灰的增量即为反应生成的 CO_2 的量

(6) 偏高　(7) 95.4%

训练题

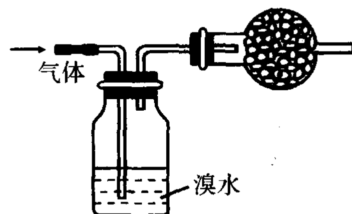
1. 下列操作正确的是　　　　(　　)

(A) 用氨水清洗做过银镜反应的试管

(B) 苯中溶有的苯酚杂质,可加入适量的浓溴水,然后过滤除去苯酚
(C) 用分液漏斗分离乙醛和水的混合物
(D) 制硅酸溶胶时,先往试管中装入 5 ~ 10 mL 1 mol/L 的盐酸,再加入 1 mL 水玻璃,然后用力振荡

2. 欲量取 25.00 mL 稀硫酸并置于锥形瓶中,可选用的仪器是 ( )
(A) 刻度烧杯 (B) 50 mL 酸式滴定管
(C) 50 mL 量筒 (D) 25 mL 容量瓶

3. 下列四种气体(括号内是混有的少量杂质),其中可用图示装置进行净化和干燥的气体是 ( )



(A) $CO_2(HCl)$ (B) $C_2H_6(C_2H_4)$
(C) $CO_2(SO_2)$ (D) $NH_3(N_2)$

4. 进行化学实验必须注意安全,下列说法正确的是 ( )
(A) 不慎将酸溅到眼中,应立即用水冲洗,边洗边眨眼睛
(B) 不慎将浓碱溶液沾到皮肤上,要立即用大量水冲洗,然后涂上硼酸溶液
(C) 如果苯酚浓溶液沾到皮肤上,应立即用酒精洗
(D) 配制硫酸溶液时,可先在量筒中加入一定体积的水,再在搅拌下慢慢加入浓硫酸

5. 实验室中洗涤下列仪器或物质的方法不合适的是 ( )
(A) $BaSO_4$ 沉淀用稀硝酸 (B) 硫黄用工业酒精
(C) 酚醛树脂用酒精浸泡 (D) 铜沉淀用稀硝酸

6. 设计了四种制备气体的方案:①加热稀硫酸和乙醇制备乙烯;②加热稀盐酸和二氧化锰制备氯气;③用稀硫酸和大理石制备二氧化碳;④用稀硝酸和硫化亚铁制备硫化氢。不宜采用的方案有 ( )
(A) 只有①和② (B) 只有②和③ (C) 只有③和④ (D) ①②③④

7. 下列试剂不能放在滴瓶中的是 ( )
①$NaHCO_3$ ②$NaCl$ ③KNO_3 ④石灰水 ⑤$CaCO_3$ ⑥$NaOH$ ⑦Na_2CO_3 ⑧$NaHSO_4$
(A) ①④⑥⑦ (B) ①③⑤⑧ (C) ②③④⑦ (D) ①④⑥⑧

8. 下列分离物质的方法中,根据微粒大小进行分离的是 ( )
(A) 萃取 (B) 重结晶 (C) 渗析 (D) 盐析

9. 下列实验操作时,一般情况下不应该相互接触的是 ( )
(A) 用胶头滴管向试管中滴液时,滴管尖端与试管内壁
(B) 向容量瓶中注入溶液时,移液用的玻璃棒与容器瓶颈内壁
(C) 用移液管向锥形瓶内注液时,移液管的尖嘴与锥形瓶内壁
(D) 实验室中 HCl 气体溶于水,漏斗口与水面

10. 玻璃器皿上沾有一些用水洗不掉的下列残留物,其中能用酒精洗干净的是 ( )
①做硫黄实验残留的硫 ②盛过苯酚的试剂瓶 ③做碘升华实验的烧杯 ④做过酚醛树脂的试管 ⑤盛过硝基苯的试管
(A) ①②③④⑤ (B) ①②③④ (C) ②③④⑤ (D) ①②③⑤

11．下列实验中必须用水浴加热的是 （ ）
①蔗糖水解 ②制乙烯 ③制乙酸乙酯 ④制酚醛树脂 ⑤银镜反应 ⑥制硝基苯 ⑦石蜡催化裂化 ⑧纤维素水解 ⑨乙酸乙酯的水解
（A）③④⑤⑥⑧⑨ （B）①④⑤⑥⑧⑨
（C）③④⑤⑥⑦⑧ （D）①②④⑤⑥⑨

12．以下实验操作错误的是 （ ）
①将水倒入浓硫酸中配制稀硫酸 ②金属锂保存在煤油中 ③直接在容量瓶中配制一定物质的量浓度的溶液 ④用酒精灯外焰加热 ⑤用无水 $CaCl_2$ 干燥氨气 ⑥用浓硫酸干燥 H_2
（A）①②③⑥ （B）①②③⑤ （C）②③⑤⑥ （D）①②⑤⑥

13．要称取 4.1 g 纯碱，①把托盘天平调整零点后；②在左盘放 4 g 砝码，并把游码拨到 0.1 g 处；③向右盘中缓缓放入纯碱粉末，至天平抬起且稍向砝码端下落时；④右手轻抖药匙使药品落下至天平平衡。以上操作主要的错误有 （ ）
（A）1 处 （B）2 处 （C）3 处 （D）4 处

14．下列仪器的清洗反而会导致实验误差的是 （ ）
（A）用于中和滴定的锥形瓶用蒸馏水清洗 2～3 次
（B）配制一定物质的量浓度溶液的容量瓶用蒸馏水清洗 2～3 次
（C）用酸滴定碱前，用于移取标准酸的移液管用蒸馏水清洗 2～3 次后即装酸液
（D）用酸滴定碱前，用于移取标准碱的移液管用蒸馏水清洗 2～3 次后即装碱液

15．下列仪器中，不宜长时间盛放氢氧化钠的是 （ ）
①分液漏斗 ②容量瓶 ③带磨口玻璃塞的试剂瓶 ④酸式滴定管 ⑤锥形瓶 ⑥烧杯 ⑦碱式滴定管
（A）③④ （B）③④⑤ （C）①②③④ （D）③④⑤⑥

16．分别用下列仪器量取一定量的溶液时，俯视读数，数值一定偏高的是 （ ）
（A）滴定管 （B）移液管 （C）量筒 （D）容量瓶

17．下列各项是关于玻璃棒在若干实验中的用途及操作，其中错误的是 （ ）
①溶解物质时搅拌；②蘸取少量溶液作焰色反应；③蘸取少量溶液测其 pH；④过滤时用玻棒引流，其下端在漏斗内滤纸的任意部位；⑤配制一定体积的物质的量浓度的溶液用玻璃棒引流；⑥加热坩埚中固体物质用玻璃棒搅拌
（A）①③⑤ （B）②④⑥ （C）只有④ （D）全部错误

18．下列实验操作中，仪器需插入液面以下的有 （ ）
①制备 $Fe(OH)_2$，用胶头滴管将 NaOH 溶液滴入 $FeSO_4$ 溶液中；②制备氢气的简易装置中的长颈漏斗；③分馏石油时控制温度所用的温度计；④用乙醇制备乙烯时所用的温度计；⑤用水收集氧气后的导气管；⑥向试管中的 $BaCl_2$ 溶液滴加稀硫酸；⑦测定乙醇溶液沸点的温度计
（A）③⑤⑥⑦ （B）②⑤⑦ （C）①②④⑦ （D）①②③④⑤⑥⑦

19．用某种量器对一种液体进行体积计算，设正确读数为 n mL，仰视读数为 x mL，俯视读数为 y mL。若 $x > n > y$，则所用量器是 （ ）

(A) 量筒　　(B) 酸式滴定管　　(C) 容量瓶　　(D) 碱式滴定管

20. 下列每组各有三对物质,它们都能用分液漏斗分离的是　　(　　)

(A) 乙酸乙酯和水,酒精和四氯化碳,苯酚和水

(B) 三溴乙烷和水,溴苯和水,硝基苯和水

(C) 甘油和水,乙醛和水,乙酸和乙醇

(D) 油酸和水,甲苯和水,乙烷和水

21. A~D是中学化学实验中常见的几种温度计装置示意图。

(1) 请从①~⑧中选出必须使用温度计的实验,把编号填入最适宜的装置图(A~C)下的空格中(多选要倒扣分)。

①酒精和浓硫酸混合加热制乙烯

②电石跟水反应制乙炔

③分离苯和硝基苯的混合物

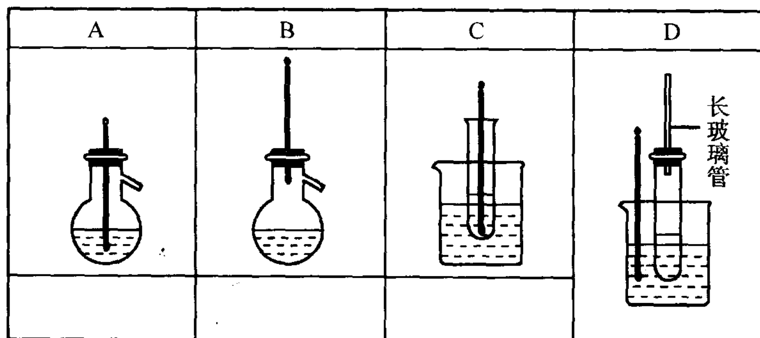
④苯和溴的取代反应

⑤石油分馏装置

⑥浓盐酸和二氧化锰混合加热制氯气

⑦测定硝酸钾在水中的溶解度

⑧食盐和浓硫酸混合加热制氯化氢



(2) 选用装置D做苯的硝化实验,D中长玻璃管的作用是________________________________。

22. 室温下把铅分别放入蒸馏水和自来水中,经过一段时间后,在原先是蒸馏水的容器中出现白色"胶状"物,而在原先是自来水的容器中未出现这个现象。为什么？请用实验证明你的判断是否正确。

23. 过滤由氯化钡和硫酸钠溶液反应得到的硫酸钡沉淀常发生"穿滤"现象。若把得到的硫酸钡连同溶液一起加热一段时间,冷却后再过滤,将会看不到或只看到少量"穿滤"现象。为什么？

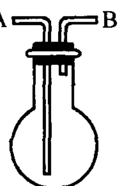
24. 如果漏斗下部玻璃管中没有液柱,那么在过滤时是否有相当于"抽吸"过滤的功能而加快过滤速度？

25. 利用图示装置收集以下8种气体(图中烧瓶位置不得移动):

①H_2　②Cl_2　③CH_4　④HCl　⑤NH_3　⑥NO　⑦H_2S　⑧SO_2

(1) 若烧瓶是干燥的,则由 A 口进气,在 B 口可收集的气体有(用数字表示,下同)________。

(2) 若烧瓶充满水,可收集的气体有________,这时气体由________口进入。



(3) 若在烧瓶内装入浓硫酸用于干燥气体,则可用此装置干燥的气体有________,这时气体由________口进入。

(4) 若烧瓶是干燥的,不能用此装置来收集的气体是________。

26. 某无色溶液中可能有 Na^+、SO_3^{2-}、CO_3^{2-}、Ba^{2+}、Cl^-、Br^- 等离子中的若干种,依次进行下列实验,现象如下:①用 pH 试纸检验,溶液的 $pH > 7$;②向溶液中滴加氯水,无气体产生,再加入 CCl_4 振荡,静置,CCl_4 层显橙色,后用分液漏斗分液;③向分液后所得的水溶液中加入 $Ba(NO_3)_2 - HNO_3$ 混合溶液,除有白色沉淀生成外无其他变化,然后过滤:④向滤液中加入 $AgNO_3 - HNO_3$ 混合溶液,有白色沉淀产生。试回答下列问题:

(1) 原溶液中肯定存在的离子有________,肯定不存在的离子是________。

(2) 步骤②中发生的反应的离子方程式是________。

(3) 在进行分液操作时,为保证漏斗里的液体能够流出,必不可少的操作是______。

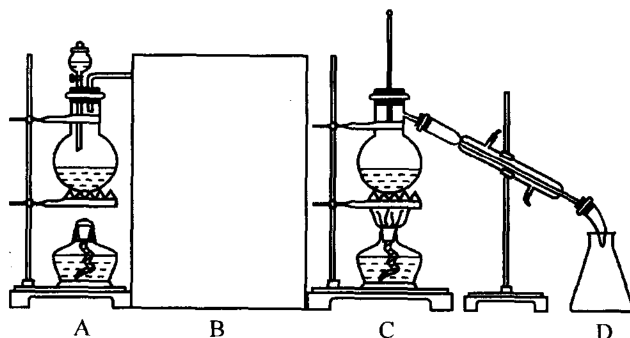
27. 使用中学常用实验器材,试设计一个实验证明 $Ba(OH)_2$ 与 H_2SO_4 在溶液中的反应是离子反应。要求作出有关实验原理、过程、现象的说明。

(1) 实验原理:________________。

(2) 实验过程:________________。

(3) 实验现象:________________。

28. 实验室用干燥、纯净的 Cl_2 与熔融的 Sn 反应制 $SnCl_4$:$Sn + 2Cl_2 \xlongequal{\triangle} SnCl_4$ 同时放出大量的热。已知 $SnCl_4$ 常温下是无色液体,沸点 114 ℃,遇潮湿空气便发生水解反应,产生白色烟雾。Sn 的熔点 231 ℃。下图是制取 $SnCl_4$ 的实验装置。



试回答以下问题:

(1) 装置 A 中反应的化学方程式________。

(2) 为使实验成功,A 和 B 间需要加适当的装置,请将它画在框内,并注明其中盛放的药品。

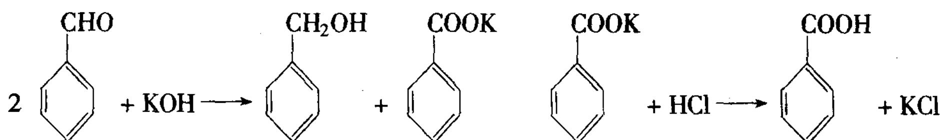
(3) 进行实验时,应先点燃(填写字母,下同)________处的酒精灯,当反应生成 $SnCl_4$ 时,应熄灭________处的酒精灯,理由是________________。

(4) 装置 C 的作用是____。

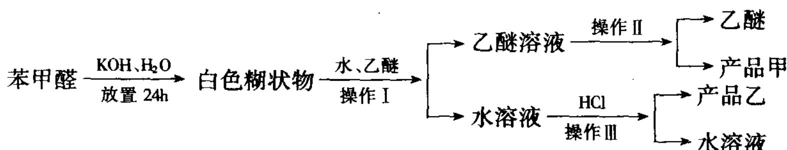
(5) 进行此实验,D 装置后应当连接的装置及作用是(按从左到右的顺序写出仪器名称及其中的药品)________________________________。

29. 粗盐提纯:粗食盐中,除含有泥沙等不溶性杂质外,还含有钙、镁、钾的卤化物和硫酸盐等可溶性杂质。不溶性杂质可以通过过滤除去,可溶性杂质可采用化学法除去,现有试剂和材料是:氢氧化钠、盐酸、碳酸钠、氯化钡和 pH 试纸。试拟定提纯方案。(扼要地说明原理并写出有关反应方程式)。

30. 实验室制备苯甲醇和苯甲酸的化学原理是:



已知苯甲醛易被空气氧化;苯甲醇沸点为 205.3 ℃;苯甲酸溶点 121.7 ℃,沸点为 249 ℃,溶解度为 0.34 g;乙醚($C_2H_5OC_2H_5$)沸点为 34.8 ℃,难溶于水。制备苯甲醇和苯甲酸的主要过程如下:



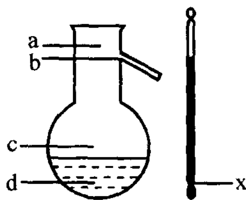
试根据上述信息回答:

(1) 操作Ⅰ的名称是________,乙醚溶液中所溶解的主要成分是________。

(2) 操作Ⅱ的名称是________。

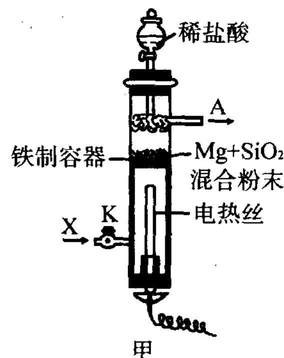
(3) 操作Ⅲ的名称是________,产品乙是________。

(4) 操作Ⅱ中温度计水银球上沿 x 放置的位置应为________(如图 a、b、c 或 d),该操作中,除需带支管烧瓶、温度计外,还需的玻璃仪器是________,收集产品甲的适宜温度为________。



31. 镁是一种很活泼的金属,常用作脱硫剂、脱氧剂。在电子工业中利用镁制取硅的反应为:$2Mg + SiO_2 \xrightarrow{\triangle} 2MgO + Si$,同时有副反应发生:$2Mg + Si \xrightarrow{\triangle} Mg_2Si$。

Mg_2Si 遇盐酸迅速反应生成 SiH_4,SiH_4 常温下不稳定,易分解。



(1) 甲图是进行 Mg 与 SiO_2 反应的实验装置。

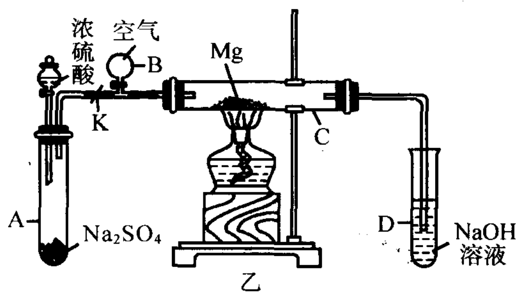
Ⅰ. 由于 O_2 的存在对该实验有较大影响,实验中应通入 X 气体作为保护气。X 气体应选用① CO_2　②

N_2 ③H_2 中的________。

Ⅱ. 实验开始时必须先通气体 X,再接通电源加热反应物,其理由是____________________________;当反应引发后,切断电源,反应能继续进行,其原因是____________________。

Ⅲ. 反应结束待冷却至室温后,关闭 K,从分液漏斗处加入稀盐酸,可观察到导管口 A 处有闪亮的火星。据此现象可推知________。

(2) 实验装置如乙图所示。先关闭 K,使 A 中反应进行,加热玻璃管 C,可观察到 C 管中发出耀眼白光,产生白烟,管壁上附着有淡黄色物质。实验完成后将 C 管中固体全部加入盐酸中,有臭鸡蛋气味的气体生成。请回答:



乙

①C 中全部产物有____________,____________,____________。

②本实验先使 A 中反应进行,再加热 C 装置,其目的是________________。

③停止实验时,先打开 K,再停止滴加浓硫酸,熄灭酒精灯,橡胶气胆 B 在实验中的作用是________。

④C 中的 Mg 应放在不锈钢垫片上而不能直接接触管壁的原因是____________。

32. 实验室中常用中和滴定、氧化还原滴定等方法测定未知浓度的某反应物的物质的量浓度或测定某样品的纯度。

(1)请回答下列关于指示剂的选用问题:

①用已知浓度的盐酸滴定未知浓度的氢氧化钠溶液时,应选择________作指示剂。

②用已知浓度的盐酸滴定未知浓度的碳酸钠溶液且最终生成二氧化碳时,应选择________作指示剂。

③用已知浓度的硫代硫酸钠滴定未知浓度的碘水时,应选择________作指示剂。(有关反应的化学方程式为 $2Na_2S_2O_3 + I_2 \xlongequal{} Na_2S_4O_6 + 2NaI$)

④用已知浓度的高锰酸钾溶液滴定未知浓度的硫酸亚铁酸性溶液时应选择____________作指示剂,原因是________________________________。

(2) 用已知浓度的盐酸滴定未知浓度的稀氢氧化钠溶液时,为减小滴定误差,在选用盐酸的物质的量浓度和体积时,下列四个选项中最佳的是________(填选项字母)。

(A) 1 mol/L、50 mL　　(B) 0.2 mol/L、25 mL

(C) 0.02 mol/L、5 mL　　(D) 5 mol/L、5 mL

(3) 已知基准物是某些纯度高、稳定性好的物质,可在准确称量其质量后直接配制成标准溶液并标定溶液浓度。现有用浓盐酸新配制出的标准溶液,由于________________(填写原因)使得浓度不很精确。该盐酸在使用前,需用基准物进行标定。

实验室标定标准的盐酸溶液一般选用纯净的无水碳酸钠作基准物。

①上述基准物能否改用纯净的氢氧化钠固体________("能"或"不能")简述理由________________________________。

②某学生误将一种不纯的碳酸钠样品作基准物,则所测得的盐酸浓度将________(填"偏高"、"偏低"、"无法确定"、"不受影响"。)

第二节　定性实验和合成实验

一、应该熟练掌握的实验内容

1．常见阴、阳离子鉴定和有关操作技能。

2．一些典型物质鉴定的特效反应。

3．各种类型的物质分离或提纯操作技能。

(1) 液体与固体的分离:如常压过滤、减压过滤和热过滤的操作方法。

(2) 液体与液体的分离:①蒸馏、②萃取、③分液等三种操作方法。

(3) 固体与固体的分离:①结晶、②重结晶、③升华等操作方法。

4．掌握无机物制备与有机合成的基本操作与方法。运用数据和化学原理以及实验目的对实验进行设计。掌握产率和转化率的计算。掌握副产物的分离与处理的方法。

二、常见阴阳离子与常见试剂反应的现象

离子	检验试剂	主要实验现象	离子方程式及说明
Al^{3+}	NaOH 溶液和氨水	加氨水或适量 NaOH 溶液,有絮状沉淀。沉淀能溶于 NaOH 溶液,但不溶于氨水	$Al^{3+}+3OH^- = Al(OH)_3\downarrow$ 白 $Al(OH)_3+OH^- = Al(OH)_4^-$
Fe^{3+}	①NaOH 或氨水 ②KSCN ③苯酚溶液	①生成红褐色沉淀 ②出现血红色 ③出现紫色	$Fe^{3+}+3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow$ 红褐色 $Fe^{3+}+SCN^- = FeSCN^{2+}$ 血红色 也是配合反应
Fe^{2+}	①NaOH 或氨水 ②KSCN 与氯水	①白色沉淀,在空气中迅速变灰绿色,最后呈红褐色 ②无明显现象,加氯水后立即出现血红色	$Fe^{2+}+2OH^- = Fe(OH)_2\downarrow$ 白 $4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow$ 红褐 $2Fe^{2+}+Cl_2 = 2Fe^{3+}+2Cl^-$
H^+	①pH 试纸 ②锌粉 ③Na_2CO_3	变红色 有气泡产生 有气泡产生	表现 H^+ 的特征反应 $Zn+2H^+ = Zn^{2+}+H_2$ $2H^++CO_3^{2-} = H_2O+CO_2\uparrow$

离子	检验试剂	主要实验现象	离子方程式及说明
Ag^+	①盐酸或氯化物 ②滴 NaOH 溶液	①有白色沉淀,不溶于稀硝酸,见光变暗 ②生成白色沉淀很快变成土褐色	$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$ 白 $Ag^+ + OH^- \longrightarrow AgOH \rightarrow Ag_2O\downarrow$ 土褐色
NH_4^+	NaOH 溶液	加热,用红色石蕊试纸检验,变蓝色	$NH_4^+ + OH^- \xlongequal{\triangle} NH_3\uparrow + H_2O$
Cl^-	$AgNO_3$ 与稀硝酸	白色沉淀,加稀硝酸沉淀不溶解	$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$ 白
Br^-	$AgNO_3$ 与稀硝酸	出现浅黄色沉淀,不溶于稀硝酸	$Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr\downarrow$ 浅黄
I^-	①$AgNO_3$ 与稀硝酸 ②滴入淀粉溶液后加氯水	①出现黄色沉淀,不溶于稀硝酸 ②溶液呈蓝色	$Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI\downarrow$ 黄 $2I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2Cl^-$
SO_4^{2-}	可溶性钡盐溶液,稀盐酸	出现白色沉淀,加稀盐酸不溶解,见光无颜色变化	$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$ 白
SO_3^{2-}	①$BaCl_2$ 溶液与 HCl ②盐酸与品红	①白色沉淀,溶于稀盐酸 ②生成气体能使品红试液褪色	$SO_3^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_3\downarrow$ 白 $BaSO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ba^{2+} + SO_2 + H_2O$
S^{2-}	①稀硫酸 ②醋酸铅溶液	①闻到臭鸡蛋气味 ②产生黑色沉淀	$S^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2S\uparrow$ $Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow PbS\downarrow$ 黑
CO_3^{2-}	①$BaCl_2$ 与稀盐酸 ②稀盐酸、石灰水	①产生白色沉淀,能溶于稀盐酸 ②产生无色无味气体,能使澄清石灰水变浑浊	$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow BaCO_3\downarrow$(加酸溶解) $CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$ $Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$
NO_3^-	若为稀溶液,加热浓缩后加浓硫酸和铜,加热	溶液变蓝,有红棕气体产生	$2NO_3^- + 4H^+ + Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O$
OH^-	酚酞或 pH 试纸	略	略

三、各种类型的物质分离或提纯

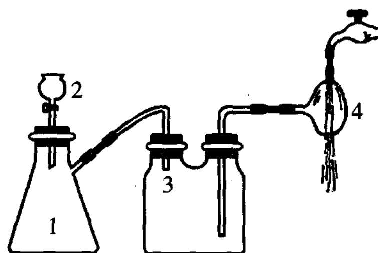
1. 液体与固体的分离

(1) 过滤。过滤是从溶液中除去不溶性固体物质的分离方法。有常压过滤、减压过滤和热过滤三种。

①常压过滤。常压过滤的过滤器由漏斗、滤纸组成。

②减压过滤。为了加速大量溶液与固体混合物的分离,常使用布氏漏斗抽气过滤。减压过滤的装置如图所示。由吸滤瓶 1,布氏漏斗 2,安全瓶 3 和水流泵 4 组成。

布氏漏斗里放有比漏斗内径稍小的滤纸，组成过滤器。因水流泵吸走空气，吸滤瓶内压力减小，瓶内和布氏漏斗液面上压力差增大，加快过滤速度。抽滤结束时，先拆开吸滤瓶与水流泵间胶管，再关闭水流泵，防止水倒吸到吸滤瓶内。



【例 5-11】 向硫酸亚铁溶液中直接加入试剂溶液得到纯净的 $Fe(OH)_2$ 白色沉淀。有人进行了如下改进，效果较好。FeS $\xrightarrow{过滤}$ 滤液 $\xrightarrow{苏打溶液}$ $Fe(OH)_2\downarrow$ 白色

（1）请指出前一方案的不足之处

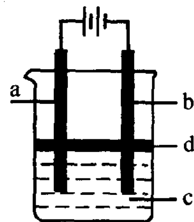
（2）改进后的方案有哪些优点？有无不足之处？

【解析】 亚铁化合物的最大特点就是放在空气中易氧化变质，溶液 pH 越高越易被氧化。这是两个方案的共同弊端（都没有防氧化的措施）。$FeSO_4$ 溶液中直接加苏打水，由于苏打溶液水解达到平衡后溶液中 CO_3^{2-} 和 OH^- 的浓度都不低，两盐溶液相遇，不可避免地出现共沉淀，即 $Fe^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow xFe(OH)_2 \cdot yFeCO_3\downarrow + HCO_3^-$，由此不难作出如下结论：

（1）两溶液相遇，溶液 pH 不断提高，亚铁化合物易被氧化，不可避免地有三价铁的氢氧化物出现，由于共沉淀原因，必有相当量的 $FeCO_3$ 混入其中。

（2）优点有两点：①向酸性溶液中投放小苏打溶液，首先会产生大量的 CO_2，CO_2 的扩散很好地屏蔽了 O_2 与 $Fe(OH)_2$ 的接触；②小苏打溶液中的 CO_3^{2-} 很低，在滤液的酸性环境中更低，加之水解的相互促进，Fe^{2+} 与 CO_3^{2-} 的浓度几乎不可能达到它们的溶度积的量。不足也有两点：①$Fe(OH)_2$ 被 CO_2 气体所保护，$Fe(OH)_2$ 不是太弱的碱，不会不吸收 CO_2，所以难免没有 $FeCO_3$ 杂质；②CO_2 的屏蔽也是相对的，保护能力也是有限的，随 CO_2 的扩散扰动空气，$Fe(OH)_2$ 就与空气接触，也会有少量的 $Fe(OH)_2$ 被氧化成氢氧化铁。所以又有人作进一步改进，见例 5-12。

【例 5-12】 由于 $Fe(OH)_2$ 极易被氧化，所以实验室很难有亚铁盐溶液与烧碱反应制得白色纯净的 $Fe(OH)_2$ 沉淀。用电化学方法不失为一种好的方法。有人设计了如图所示的电解实验，两电极材料分别为铁和石墨。



（1）a 电极材料为________，电极反应式为________________。

（2）电解液 c 可以是（　　）

（A）纯水　（B）NaCl 溶液　（C）NaOH 溶液　（D）$CuCl_2$ 溶液

（3）d 为苯，其作用是________________。在加入苯之前对 c 溶液作何种简单处理？

（4）若 c 用 Na_2SO_4 溶液，当电解进行一段时间看到白色 $Fe(OH)_2$ 沉淀后，再反接电源电极继续电解，除了电极上看到气泡外，你认为还能看到什么现象？

【解析】 电化学方法制备物质也是一种常用手段，只要措施得当产品纯度高。本题显然是通过电极的氧化反应来提供亚铁离子的，所以阳极无疑应选铁材料，电解质的选用，既能增加溶液的导电性能，又不引入新杂质，电解的生成物不能与 $Fe(OH)_2$ 反应，并

且做好 $Fe(OH)_2$ 与空气隔离工作。根据这些基本要求来回答本题所提出的问题。

答案：(1) 铁，$Fe-2e \longequal Fe^{2+}$ (2) BC (3) 隔绝空气，防止生成的 $Fe(OH)_2$ 被氧化；将 c 溶液加热煮沸，以除去其中溶解的 O_2。 (4) 白色溶液迅速变为灰绿色，最后变为红褐色。

【例 5-13】 用 Na_2SO_3 和硫粉在水溶液中加热反应，可制得 $Na_2S_2O_3$。10 ℃和 70 ℃时，$Na_2S_2O_3$ 在 100 g 水中的溶解度分别为 60.0 g 和 212 g。常温下，从溶液中析出的晶体是 $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$。$Na_2S_2O_3$ 在酸性溶液中立即完全分解：$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O$。现取 15.1 g$Na_2SO_3$ 溶于 80.0 mL 水中，另取 5.00 g 硫粉，用少许乙醇润湿后加到上述溶液中。用小火加热此溶液至微沸，反应约 1 h 后过滤。滤液在 100 ℃经蒸发、浓缩，冷却至 10 ℃后析出 $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ 晶体。

(1) 若加入的硫粉不用乙醇润湿，对反应的影响是 ( )

(A) 会降低反应速率　　(B) 需要提高反应温度

(C) 将增大反应体系的 pH　　(D) 会减少产量

(2) 反应 1 小时后过滤，其目的是________。

(3) 滤液中除 $Na_2S_2O_3$ 和可能未反应完全的 Na_2SO_3 外，最可能存在的无机杂质是________，它是由________产生的。如果滤液中该杂质的含量不很低，其检测方法是________。

(4) 设 Na_2SO_3 跟硫粉完全反应，当将滤液蒸发浓缩后，冷却至 70 ℃，溶液的体积约为 30 mL，那么该溶液是否达到饱和？试通过计算说明(70 ℃时，$Na_2S_2O_3$ 饱和溶液的密度为 1.17 g/cm^3)。

(5) 若要计算在 100 ℃时将溶液蒸发至体积为 30 mL，再冷却至 10 ℃时所得到的 $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ 的质量，你认为 ( )

(A) 前面提供的数据已经足够

(B) 还需要提供 100 ℃时溶液的密度(1.14 g/cm^3)

(C) 还需要提供结晶后剩余溶液的体积(10.0 mL)

(6) 根据(5)小题你的选择，计算从 100 ℃、30 mL 溶液中结晶出 $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ 的质量。

【解析】 制备 $Na_2S_2O_3$ 的方法已由信息给出，从反应原理上看并不复杂。S 是难溶于水的物质，若直接将 S 粉加入 Na_2SO_3 溶液，因硫粉在溶液中的分散程度较小，使反应速率很小。S 在乙醇中溶解度比在水中大，乙醇与水互溶，所以将 S 先用乙醇润湿后再加入 Na_2SO_3 溶液中，会加大 S 在 Na_2SO_3 溶液中的分散程度，从而加快反应速率，提高产量。

杂质的引入应联系环境分析，溶液的酸碱性变化不大，这是一个敞开体系，空气中的 O_2 会在加热过程中把亚硫酸钠氧化成硫酸钠。检验的方法，为排除 S 的干扰，让溶液酸化过滤，向滤液中加 $BaCl_2$ 溶液进行检验。

从所给数据看，若 Na_2SO_3 与 S 完全反应，且 S 粉过量，可由 Na_2SO_3 的量计算出生成 $Na_2S_2O_3$ 的质量约为 18.93 g。计算第(4)问 70 ℃时溶液是否饱和，可先假设饱和，算出的结果与题中数据比较作出判断。再进行相关计算。

答案:(1) A、D (2) 除去过量的硫粉 (3) Na_2SO_4;Na_2SO_3 被空气中氧气氧化;取少量滤液,加过量的稀盐酸酸化后,过滤除去 S,再加入 $BaCl_2$ 溶液,若有白色沉淀产生说明存在 Na_2SO_4 (4) 未饱和(计算略) (5) B (6) 约为 23.3 g

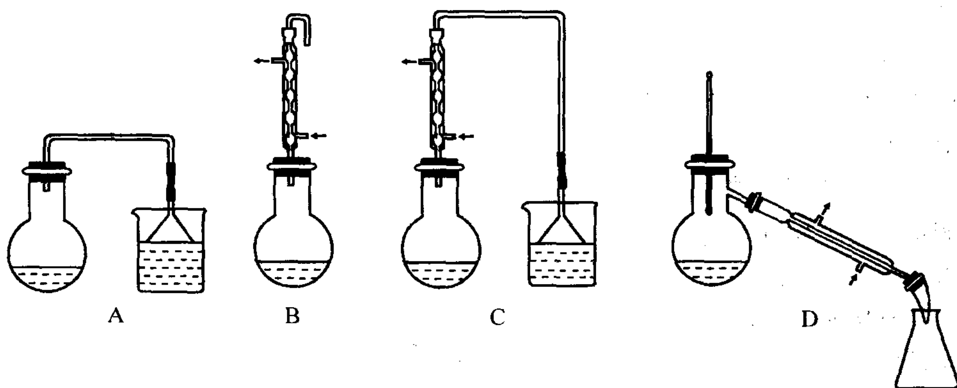
四、有机合成实验

1. 中学常见合成实验。

有乙酸乙酯的制取、肥皂的制取、溴乙烷的制取、脲醛树脂的制取,现以 1－溴丁烷的合成为例。

【例 5－14】 实验室用加热正丁醇、溴化钠和浓 H_2SO_4 的混合物的方法来制备 1－溴丁烷,同时,还会有烯、醚和溴等产物生成。反应结束后将反应混合物蒸馏,分离得到 1－溴丁烷。已知有关的有机物的性质如下表:

	熔点/℃	沸点/℃	密度/g·cm^{-3}
正丁醇	－89.53	117.25	0.81
1－溴丁烷	－112.4	101.6	1.28
丁醚	95.3	142	0.76
1－丁烯	－185.3	－6.5	0.59



(1) 生成 1－溴丁烷的反应的化学方程式是________________。

(2) 反应中由于发生副反应而生成副产物的反应类型有______________。

(3) 生成 1－溴丁烷的反应装置应选用上图中的_______(填序号),反应加热时的温度 t_1 应控制在_______ 100 ℃(填"<"、">"或"=")。

(4) 反应结束后,将反应混合物中的 1－溴丁烷分离出,应选用的装置是______________,该操作应控制的温度 t_2 范围是______________。

(5) 在最后得到 1－溴丁烷的产物中,可能含有的杂质主要是_______,将其进一步除去的方法是______________。

【解析】 (1) 反应原理是溴化钠和浓 H_2SO_4 先反应生成 HBr,正丁醇再和 HBr 发生取代反应。加热温度不宜过高,否则 HBr 挥发增多,也容易被浓硫酸氧化。故盐是 $NaHSO_4$,不是 Na_2SO_4。$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2Br + NaHSO_4$

$+H_2O$

(2) 可能发生的副反应的有：在浓硫酸的作用下正丁醇可能发生分子内脱水生成烯，分子间脱水生成丁醚，以及浓硫酸把 HBr 氧化等。

(3) 反应装置的选择，应根据反应原理、反应条件、避免副反应的发生、反应物的状态和生成物的性质综合考虑。因为 1－溴丁烷中含有烯、醚、正丁醇、溴、溴化氢、硫酸和硫酸氢钠等，此混合物中既有水溶性物质，又有非水溶性物质。故选择 C 装置。为了减少有毒气体污染环境，回流过程中的尾气用水或稀碱液吸收。反应加热时的温度应控制在 $\leqslant 100$ ℃。反应后的粗产品经水、饱和碳酸氢钠洗涤后，再经干燥、蒸馏提纯。

(4) 反应结束后，将混合物中 1－溴丁烷分离出来，应选用装置 D，蒸馏控制温度 101.6 ℃ $< t_2 <$ 110 ℃，否则正丁醇也会汽化冷凝。

(5) 因为水的沸点为 100 ℃，所以在最后得到 1－溴丁烷的产物中，可能含有的杂质主要是水。将其进一步除去最好加入吸水剂。

答案：(1) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH + NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2Br + NaHSO_4 + H_2O$

(2) 消去，取代，氧化，还原　(3) C　$\leqslant 100$ ℃

(4) D　101.6 ℃ $< t <$ 110 ℃　(5) 水　分液或加入吸水剂

【例 5－15】 标准电极电位的高低可以表明物质在水溶液中其氧化态氧化性的强弱以及还原性的强弱。标准电极电位代数值越高，其氧化态氧化性越强，其还原态还原性越弱。已知：

$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77\ V, E^0_{(CN)_2/CN^-} = 0.37\ V, E^0_{PbO_2(H^+)/Pb^{2+}} = 1.46\ V, E^0_{Cl_2/Cl^-} = 1.36\ V$

Fe^{3+} 具有中等强度的氧化性，又由于它具有空轨道，因此可以与许多具有孤对电子的离子形成配离子，如与 H_2O、Cl^-、SCN^-、F^-、$C_2O_4^{2-}$、CN^- 等配合。CN^- 在性质上与卤离子 X^- 相似，而 $(CN)_2$ 则似游离卤素 X_2，故 $(CN)_2$ 称为拟卤素。

制备黄血盐 $K_4[Fe(CN)_6]$ 可以由 $FeSO_4$ 与 KCN 直接在溶液中作用而合成，但制备赤血盐 $K_3[Fe(CN)_6]$ 却不能用 Fe^{3+} 离子与 CN^- 直接作用而得，而是采用氧化剂 Cl_2 或 H_2O_2 将黄血盐氧化为赤血盐。

铅位于第 6 周期ⅣA 族，具有 +2，+4 两种氧化态，溶液中的无色 Pb^{2+} 遇 S^{2-} 生成溶于硝酸的黑色 PbS 沉淀，遇 CrO_4^{2-} 生成黄色沉淀（铬黄颜料），此反应很灵敏。棕色 +4 价铅氧化物是铅蓄电池的阳极材料，其氧化性很强，在酸性溶液中能把 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^-。

今有稀盐酸、稀硫酸、稀硝酸、硫化钠、Pb、硫酸铁、硫酸亚铁、KCN、H_2O_2、$MnSO_4$、K_2CrO_4 等试剂，请选择适当试剂，按要求回答下列问题：

(1) 写出制备黄血盐的化学方程式：________________。

(2) 写出制备赤血盐的化学方程式：________________。

(3) 不能用 $Fe_2(SO_4)_3$ 与 KCN 直接反应制备赤血盐的原因是____________。

(4) 证明一种红色固体 Pb_3O_4 中含有 +2、+4 价两种铅离子的方法和现象是________。

【解析】 这是一道信息实验题，考查考生的信息处理能力和自学能力。要善于提取、加工、理解新情景中的信息，提出解决问题的方案。

(1) 由题给信息知:制备黄备盐 $K_4[Fe(CN)_6]$可以由 $FeSO_4$ 与 KCN 直接在溶液中作用来合成,此反应是一个非氧化还原反应。

(2) 制备赤血盐 $K_3[Fe(CN)_6]$却不能直接用 Fe^{3+} 离子与 CN^- 作用获得,而采用氧化剂 Cl_2 或 H_2O_2 将黄血盐氧化为赤血盐。

(3) 由电极电位数据知,Fe^{3+} 能将 CN^- 氧化,$2Fe^{3+} + 2CN^- =\!=\!= 2Fe^{2+} + (CN)_2\uparrow$。

(4) 证明一种红色固体 Pb_3O_4 中含有 +2、+4 价两种铅离子的方法和现象是取 Pb_3O_4 少许与稀硝酸完全反应生成无色溶液和棕色沉淀;过滤后,滤液(适度中和)加 Na_2SO_4 溶液,有白色沉淀出现,或加入 K_2CrO_4 溶液有黄色沉淀($PbCrO_4$),说明原 Pb_3O_4 中有 +2 价铅;沉淀用硫酸酸化(PbO_2 不能用浓盐酸酸化,以防 Cl^- 被氧化成 Cl_2),加入 $MnSO_4$ 溶液并加热,溶液中出现紫色,显示 PbO_2 有强氧化性,说明 Pb_3O_4 中有 +4 价 Pb,或者把滤渣干燥后涂在铅板上与另一块铅板用导线连接在稀硫酸中可形成铅蓄电池的即为 PbO_2(+4 价的铅)。铅蓄电池反应:$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 =\!=\!= 2PbSO_4 + 2H_2O$。

答案:(1) $FeSO_4 + 6KCN =\!=\!= K_4[Fe(CN)_6] + K_2SO_4$

(2) $2K_4[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + H_2SO_4 =\!=\!= 2K_3[Fe(CN)_6] + K_2SO_4 + 2H_2O$

(3) Fe^{3+} 能将 CN^- 氧化,结果得不到赤血盐:$2Fe^{3+} + 14CN^- =\!=\!= 2[Fe(CN)_6]^{4-} + (CN)_2$

(4) 取 Pb_3O_4 少许与稀硝酸完全反应生成无色溶液和棕色沉淀;过滤后,滤液中加 Na_2SO_4 溶液有白色沉淀 $PbSO_4$,说明原 Pb_3O_4 中有 +2 价铅;将棕色沉淀用硫酸酸化,加入 $MnSO_4$ 溶液并加热,溶液中出现紫色,显示 PbO_2 有强氧化性,说明 Pb_3O_4 中有 +4 价 Pb。

训练题

1. 下列各组稀溶液,不用其他试剂或试纸,仅利用溶液间的相互反应,就可以将它们区别开的是　(　　)
   (A) 硝酸钾、硫酸钠、氯化钙、氯化钡
   (B) 硫酸、硫酸铝、氯化钠、氢氧化钠
   (C) 盐酸、硫酸钠、碳酸钠、氢氧化钠
   (D) 硫酸氢钠、硫酸镁、碳酸钠、氢氧化钠
2. 实验室用溴和苯反应制取溴苯,得到粗溴苯后,要用如下操作精制:①蒸馏　②水洗　③用干燥剂干燥　④10% NaOH 溶液洗　⑤水洗　正确的操作顺序是　(　　)
   (A) ①②③④⑤　(B) ②④⑤③①　(C) ④②③①⑤　(D) ②④①⑤③
3. 某溶液含有较多 Na_2SO_4 和少量 $Fe_2(SO_4)_3$,若用该溶液制取芒硝,可供选择的操作有:①加适量 H_2SO_4 溶液　②加金属 Na　③结晶　④加过量 NaOH 溶液　⑤加强热脱结晶水　⑥过滤　正确的操作步骤是　(　　)
   (A) ②⑥③　(B) ④⑥①③　(C) ④⑥③⑤　(D) ②⑥①③⑤
4. 为了除去粗盐中的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-} 及泥沙,可将粗盐溶于水,然后进行下列五项操作:①过滤　②加过量 NaOH 溶液　③加适量盐酸　④加过量 Na_2CO_3 溶液　⑤加过量 $BaCl_2$ 溶液　正确的操作顺序是　(　　)

(A) ①④②⑤③　　(B) ④①②⑤③　　(C) ②⑤④①③　　(D) ⑤②④①③

5. 向某溶液中加入过量盐酸生成白色沉淀，过滤后，向滤液中加入过量氨水，又产生白色沉淀，该沉淀置于空气中无变化。再过滤，向第二次滤液中加入苏打溶液，还会产生白色沉淀，则原溶液中含有的阳离子是　(　　)

(A) Ag^+、Cu^{2+}、Ca^{2+}　　(B) Ag^+、Fe^{2+}、Ca^{2+}

(C) Ba^{2+}、Ag^+、Al^{3+}　　(D) Mg^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}

6. A、B、C、D 可能是 Na_2SO_3、HCl、$AgNO_3$、$BaCl_2$ 四种无色溶液中的各一种，把它们两两混合后产生的现象如下表：

反应物	A + B	A + C	B + C	C + D	B + D
现象	白色沉淀	白色沉淀	白色沉淀	白色沉淀	产生无色刺激性气体

则 A、B、C、D 四种物质按顺序排列正确的是　(　　)

(A) Na_2SO_3、HCl、$AgNO_3$、$BaCl_2$　　(B) $AgNO_3$、HCl、$BaCl_2$、Na_2SO_3

(C) $BaCl_2$、Na_2SO_3、$AgNO_3$、HCl　　(D) $BaCl_2$、$AgNO_3$、Na_2SO_3、HCl

7. 在一定条件下，萘可以被硝酸、硫酸混合酸硝化生成硝化产物，它是 1,5－二硝基萘和 1,8－二硝基萘的混合物。后者可溶于质量分数大于 98%的硫酸，而前者不能。利用这一性质可以将这两种异构体分离。将上述硝化产物加入适量的 98%硫酸，充分搅拌，用耐酸漏斗过滤，欲从滤液中得固体 1,8－二硝基萘，应采用的方法是　(　　)

(A) 蒸发浓缩结晶　　(B) 向滤液中加水后过滤

(C) 用 Na_2CO_3 溶液处理滤液　　(D) 将滤液缓缓加入水中

8. 制备 $FeSO_4$ 最适宜的方法是　(　　)

(A) FeO 与稀硫酸反应　　(B) $FeCO_3$ 与稀硫酸反应

(C) $Fe(OH)_2$ 与稀硫酸反应　　(D) 过量的铁粉与稀硫酸反应

9. 下列各组物质，若久置于敞口容器中，三种物质的质量均会增加的是　(　　)

(A) Na_2SO_3，浓硫酸，碱石灰　　(B) CaO、Na_2SO_3、$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

(C) P_4O_{10}、$CaCl_2$、浓盐酸　　(D) KOH、$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$、$CuSO_4$

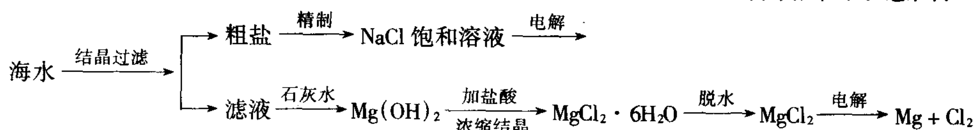
10. 下列试纸在使用时不宜用水润湿的是　(　　)

(A) 蓝色石蕊试纸　　(B) 淀粉碘化钾试纸

(C) pH 试纸　　(D) 醋酸铅试纸

11. 用 $FeCl_2$ 为基本原料制取 $Fe(OH)_2$，可选用的试剂有 Cu、Fe、稀硫酸、NaOH 溶液、苯。请设计方案，说明理由。

12. 从海水中可提取各种化工原料，下图是工业上对海水的几项综合利用的示意图：



试回答下列问题：

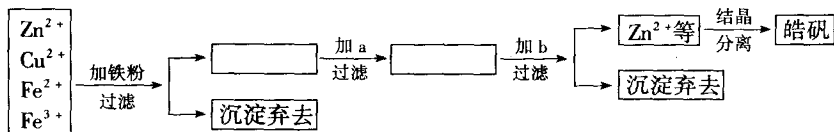
(1) 粗盐中含有 Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-} 等杂质，精制时所用试剂为：A. 盐酸　B. $BaCl_2$

C. NaOH 溶液　D. Na_2CO_3 溶液　加入试剂的顺序是＿＿＿＿＿＿。

(2) 电解饱和食盐水时，与电源正极相连的电极上发生的反应为＿＿＿＿，与电源负极相连的电极附近溶液 pH＿＿＿＿（"变大"、"不变"、"变小"）。若 1 mol 电子的电量为 96 500 C，则用电流强度为 100 A 的稳恒电流持续电解 3 min13 s，在两极上共可收集到气体＿＿＿＿ mL(STP)。

(3) 由 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 晶体脱水制无水 $MgCl_2$ 时，$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 晶体在＿＿＿＿气氛中加热脱水，该气体的作用是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

13. 某化工厂生产皓矾，结晶前的饱和溶液（酸性）中含有少量的 Cu^{2+}、Fe^{3+}、Fe^{2+} 等杂质。已知：0.01 mol/LFe^{3+} 开始沉淀至完成沉淀的 pH 范围为 2.7～3.7；0.01 mol/L 的 Fe^{2+} 开始沉淀为 $Fe(OH)_2$ 至完成沉淀的 pH 范围为 7.6～9.6；饱和 $ZnSO_4$ 溶液(0.34 mol/L)开始沉淀为 $Zn(OH)_2$ 至完成沉淀的 pH 范围为 5.7～8。当 pH＜5.6 时，Na_2CO_3、$MgCO_3$、$CaCO_3$ 发生酸分解生成 CO_2。该厂除杂工业流程如下图所示。请回答：

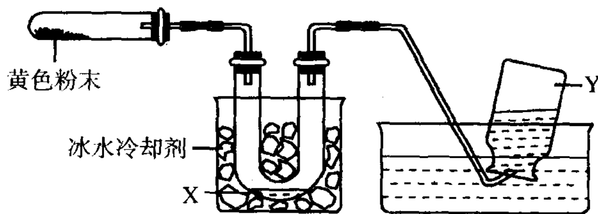


(1) 加入试剂 a 的作用是＿＿＿＿＿＿＿，下列试剂 NaClO、HNO_3、浓 H_2SO_4、H_2O_2、Cl_2 中最理想的是＿＿＿＿＿＿＿。

(2) 为调整 pH，应加入试剂 b，选用的试剂有 NaOH、Na_2CO_3、$Ca(OH)_2$、$CaCO_3$、$NH_3 \cdot H_2O$、$ZnCO_3$、$MgCO_3$，应选用＿＿＿＿＿＿，理由是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

14. 为了检验 $Pb(NO_3)_2$ 热分解的产物，有人用示意图中的装置进行实验（图中铁架台、铁夹和加热设备均略去）。

实验时在试管中放入研细的 $Pb(NO_3)_2$ 晶体，实验结束后，试管中得到黄色粉末(PbO)，U 形管下部有少量液体 X，集气瓶中收集到无色气体 Y（如图）。



回答下列问题：

(1) 在装置中试管和 U 形管上的橡皮塞最好用锡箔包住，用橡皮管连接的两玻璃管口要相互紧靠，原因是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

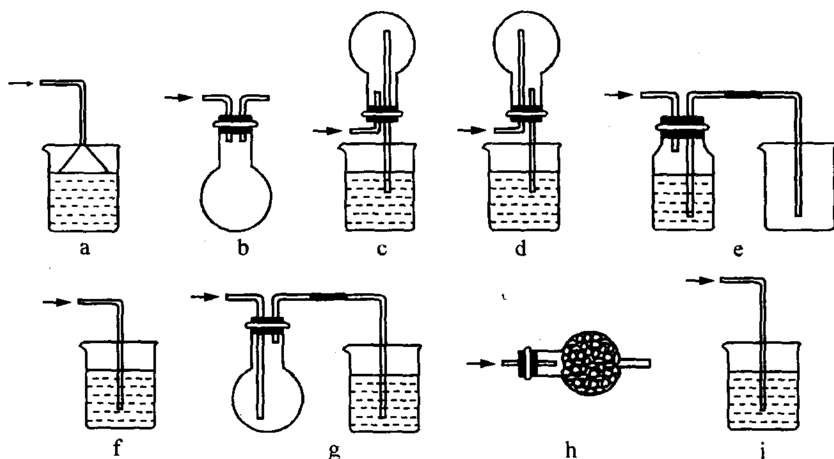
(2) 液体 X 可能是＿＿＿＿＿＿＿＿，气体 Y 可能是＿＿＿＿＿＿＿＿。

(3) 导管口不再有气泡冒出时，停止反应，这时在操作上应注意＿＿＿＿＿＿＿＿，理由是＿＿＿＿＿＿＿＿。

(4) 用简单的实验证实(2)中的判断，①对 X 的判断＿＿＿＿＿＿＿＿，②对 Y 的判

断________________。(要求:怎样从水槽中取出集气瓶、实验方法、现象、结论)

15. 下面是课外兴趣小组的同学设计的各种尾气吸收装置。



(1) 从实验安全和保护环境的角度考虑,若用于吸收 HCl 气体(装置中的液体为水,固体为碱石灰),可选用的装置是________(选填编码)。

(2) 若用于吸收氯气(装置中的液体为碱液),你认为上述已选出的装置中不宜采用的是________,原因是____________________。

16. 请分别用 5 种试剂把 5 种固体从它们的混合物中逐个溶解出来(要求:一种试剂“只”和一种固体反应):AgCl、$BaCO_3$、NaCl、$Al(OH)_3$、SnS_2

17. 未知液中可能含有 CO_3^{2-}、NO_2^-、Cl^-、SO_3^{2-}、I^-、SO_4^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、S^{2-}、Br^- 等阴离子中的若干种,试设计一个系统分析此未知液的实验步骤,并按你设计的实验步骤进行分析,得出给你的未知液中存在的阴离子的种类。

18. 海带中含有丰富的碘,一般以 I^- 存在,可用离子交换法来提取海带中的碘,其步骤如下:

(1) 用水浸泡海带,浸出液中含 I^- 和褐藻糖胶。

(2) 用溶液调节浸出液的 pH 至 12 左右,使褐藻糖胶转化为褐藻糖酸钠而呈絮状沉淀析出,静置澄清,用倾析法倾出清液。

(3) 用溶液调节清液的 pH 至 1.5 ~ 2,滴入 NaClO,此时清液变成棕褐色(控制 NaClO 的用量,只使部分 I^- 氧化为 I_2,故无沉淀生成)。

①写出 NaClO 与 I^- 反应的离子方程式________________,此时碘元素主要存在的形式为________________。

②在实验操作中,为什么不能加入过量 NaClO 使 I^- 完全氧化(结合以下各步操作考虑)?____。

(4) 将棕褐色的溶液通过氯型强碱性阴离子交换树脂(以 $R^+—Cl^-$ 表示)柱。待溶液全部通过后,树脂呈黑红色,流出液无色,写出上述交换反应的化学方程式:____________________________。

(5) 从柱的下端加入适当浓度 NaOH 溶液,浸没树脂,静置一段时间以后,树脂恢复

为原来的颜色，放出柱中无色液（称 A 液）于烧杯中，此时 A 液中所含的离子有________；树脂上的离子有________；所发生反应的离子方程式为____________________________。

(6) 将 NaCl 溶液加入柱中，浸没树脂，静置一段时间后，慢慢放出无色溶液（称 B 液）于另一烧杯中，此时 B 溶液含有的离子有________，树脂上存在的离子有________。

(7) 往 A 液中滴加 H_2SO_4 溶液并不断搅拌，直到棕黑色沉淀不再继续形成为止，静置澄清，上述反应的离子方程式是____________________。

(8) B 液用 H_2SO_4 酸化后，滴加 $NaNO_2$ 至棕黑色沉淀不再继续形成为止，（反应产物中有 N_2），静置澄清。上述反应的离子方程式是________________。

(9) 合并(7)、(8)两步所得到的沉淀及少量清液，进行离心分离，得到粗碘，置于放有浓 H_2SO_4 的干燥器中进行干燥。粗碘不宜在烘箱中干燥，其原因是____________________________。

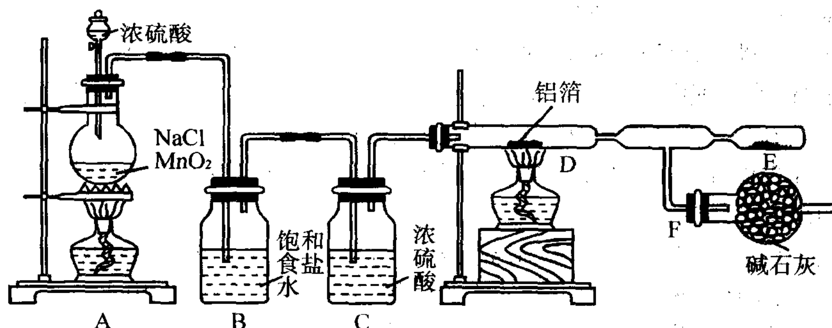
19．铬是一种典型过渡元素，它能形成许多色彩鲜艳的化合物，并呈现不同的氧化态。

(1) 将一种铬(Ⅲ)盐溶于水，加入过量 NaOH 溶液，得到一种绿色溶液 A，在 A 溶液中添加 H_2O_2，得到黄色的 B 溶液，再酸化，又得到橙色的 C 溶液。写出反应方程式。

(2) 在足量 H_3O^+ 离子存在下，在 C 溶液里加入 H_2O_2，呈现一种深蓝色，该蓝色物质为 CrO_5，不久溶液又转变为绿色。蓝色中间物 CrO_5 的结构简式如何？C 生成 CrO_5 的反应是否为氧化还原反应？当用 C 溶液滴定 H_2O_2 时，请计算每 1 mL 0.02mol/L 的 C 相当于多少 mol 的 H_2O_2？

(3) 固体 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶于水可能有几种不同组成的配离子。今用以下离子交换实验，测定属于哪种组成的配离子。实验将含 0.219 g$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 的溶液通过 H 型离子交换树指，交换出来的酸用 0.125 mol/L 的 NaOH 溶液滴定，用去 NaOH 溶液 6.57 mL。已知配离子呈八面体结构，试确定该配离子，并画出它的所有可能的结构式。

20．实验室里用下图所示装置制取纯净的少量无水氯化铝。



无水氯化铝是白色晶体，易吸收水分，在 190 ℃升华。装有无水氯化铝的试剂瓶久置潮湿空气中，会产生大量白雾。氯化铝常用作有机合成和石油工业的催化剂，并

用于处理润滑油等。工业上用金属铝和氯气作用或由无水氯化氢气体与熔融金属铝作用而制得。

(1) 实验开始时,不能先点燃 A 装置的酒精灯、后打开分液漏斗活塞,将适量浓硫酸流入圆底烧瓶里,其理由是____________。

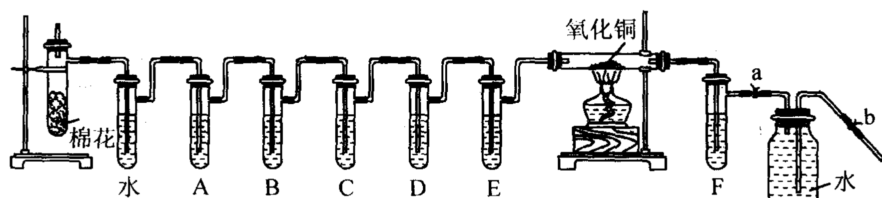
(2) A 装置中发生的化学反应方程式为____________。

(3) 在 E 处可收集到纯净的氯化铝,其原因是____________。

(4) 从 A 装置导出的气体若不经过 B、C 装置而直接进入 D 管,将对实验产生的不良后果是____________。

(5) F 装置所起的作用是____________。

21. 烟草制品燃烧时,所产生的烟雾中存在对人体健康有害的物质包括烟焦油、烟碱(如尼古丁)、CO、烟草生物碱、丙烯醛类、芳香胺、脂肪烯、酚类等一千多种有害物质。下图是检验点燃的香烟烟雾中有害成分的初步方法:



用于检验的试剂有:①乙醇　②澄清石灰水　③饱和 NaOH 溶液　④酸性高锰酸钾溶液　⑤浓硫酸　⑥银氨液　⑦氯化汞溶液　⑧氧化铜

(1) 将香烟燃烧后的产物进行吸收分析,使燃烧产物依次通过空气冷却、蒸馏水、乙醇……后面的药品顺序由你排定 A ______,B ______,C ______,D ______,E ______,F ______,(尼古丁和丙烯醛成分要单独取样分析)。

(2) 要使香烟点燃后继续燃烧而不熄灭,怎样操作能得到保证____________,这是依据什么原理使香烟继续燃烧的?

(3) 当更换第三支烟后,取出______中的略带黄色的样液5 mL于试管中,后加入2 mL银氨液放在水浴中加热,写出发生的银镜反应方程式____________。

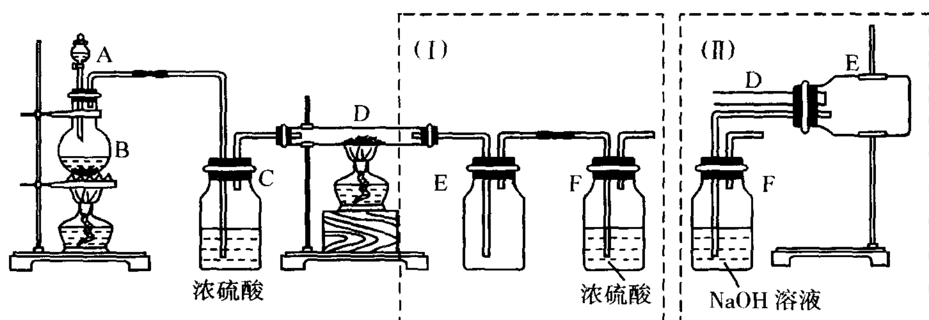
(4) 当燃尽第七支烟后,再取出______中的褐色样液 5 mL 于试管,后向其滴加数滴 $HgCl_2$ 溶液,产生白色溶液说明有尼古丁。

(5) 能通过硬质试管中的氧化铜变色来证明燃着的香烟产物中有 CO 吗?有人认为不行,他的理由是____________,但是本实验还是能验证燃着的香烟产物中有 CO 产生的,是通过______中出现______来证明的。

(6) 请你再设计一个简便的实验来证明燃着的香烟产物中有 CO。指出实验过程中的现象和结论。

22. 实验室可用氯气与金属铁反应制备无水三氯化铁,该化合物呈棕红色,易潮解,200 ℃左右升华,下图是两个学生设计的实验装置,左边的反应装置相同,而右边的产品收集装置则不同,分别如(Ⅰ)和(Ⅱ)所示。试回答:

(1) B 中反应的化学方程式____________。



(2) DE 的反应开始前，需要排除装置中的空气，应采取的方法是________。

(3) D 中反应的化学方程式________________。

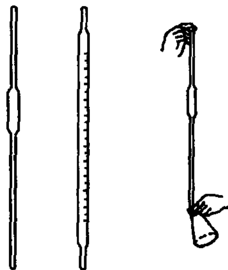
(4) 装置(Ⅰ)的主要缺点是________________。

(5) 装置(Ⅱ)的主要缺点是____________，如果选用此装置来完成实验，则必须采取的改进措施是________。

第三节　定量实验与误差分析

一、常见定量实验仪器的操作方法

(1) 移液管。用于准确移取一定体积的溶液(准确度 ±0.01 mL)，通常有胖肚和直形两种形状(如图)，其中直形移液管也称刻度管。移液管使用前必须用洗涤液润洗，再用蒸馏水冲洗，最后用吸取溶液洗涤 3 次，除去管内残留的水分。将移液管中的溶液放入容器的过程中，应使出口尖端紧靠容器内壁，容器稍倾斜，移液管保持垂直，溶液全部自由流下，停一会，残留于管尖的液体是否吹出视移液管上是否有“吹”字而定，可用手指捻动，让其转动一周。



(2) 分析天平和电子天平略。

(3) 称量瓶。为防止称量物在称量过程中吸收空气中的水分和二氧化碳而改变其组成，可将它们放在称量容器——称量瓶内进行称量。要注意的是：称量不能直接用手拿取(防玷污，以免引起称量误差)，需要用干净的纸条夹住称量瓶来取、放及倾出称量物。

(4) 滴定管、容量瓶、量筒、台秤。

二、有效数字及计算规则

1. 有效数字概念

用感量为 0.1 g 的托盘天平称量物体时，其质量为 10.7 g，托盘天平能称准至 ±0.1 g。所以这物体的质量为 10.7 g±0.1 g。其有效数字是两位准确数(小数点前的 10)加上一位估计数(小数点后的 7)，即 10.7。这种用测量工具能测得的几位准确数字加上一位不确

定的数字就是有效数字。有效数字不仅表示数量的大小,同时反映了测量的精确程度。

2. 有效数字位数的确定

0.000 6	8×10^7		1 位有效数字
0.002 5	$\ln K_{稳}=10.69$	pH = 11.20	2 位有效数字
3.08	16.8%	3.00×10^{-5}	3 位有效数字
17.09	0.050 20%	lg 3 465 = 3.5397	4 位有效数字
7.600 0	38 007		5 位有效数字
820 000		pH = 7	有效数字位数不定

在应用有效数字进行数据处理时应注意如下几点:

(1) "0"在数字的当中和末尾是有效数字,在数字前不是有效数字,仅起定位的作用。以"0"结尾的正整数,有效数字的位数不定。百分号和指数的方次不是有效数字。如 67 000,可能是 2 位、3 位、4 位甚至 5 位有效数字。这种数应根据有效数字的情况改写为指数形式。如为 2 位有效数字,则写成 6.7×10^4;如为 3 位有效数字,则写成 6.70×10^4 等等。

(2) pH、pK、log c 等对数值的有效数字的位数取决于小数部分(尾数)数字的位数,整数部分为 10 的方次,不是有效数字。如 pH = 11.20,有效数字仅 2 位,所以 $c(H^+)=6.3\times10^{-12}$ mol/L, lg $K_{稳}=10.69$,即 $K_{稳}=4.9\times10^{10}$。

(3) 有效数字是由测量对象和测量仪器所决定的,单位转换时,有效数字的位数不能改变,否则将会改变其精确程度。如 18.6 L 用 mL 表示时,不能写成 18 600 mL,应写成 1.86×10^4 mL。

(4) 在记录测量数据和计算分析结果时,应该根据所使用仪器的精确度,使所保留的有效数字中,只有最后一位数是"不确定数字"。例如:万分之一的分析天平称准到 ±0.000 1 g,称重的记录应该到小数点后第 4 位。一般滴定管的刻度精确至小数点后第 1 位,小数点后第 2 位由估计得到,所以滴定管读数记录应该至小数点后第 2 位。在重量分析和滴定分析中,计算结果只须保留四位有效数字就可以了。

3. 有效数字的修约规则

数字的修约通常用四舍五入法,即≥5 时进位,≤4 时舍去。目前通常采用四舍六入五留双的修约法,即≥6 时进位,≤4 时舍去,等于 5 时,则看保留下来的末位数是奇数还是偶数,是奇数时就将 5 进位,是偶数时,则将 5 舍去,总之,使保留下来的末尾数为偶数。根据此原则,如将 5.175 和 7.165 处理成三位数,则分别为 5.18 和 7.16。在进行数字修约时应注意:

(1) 数字修约应一次到位,如将 3.5491 修约为两位有效数字应为 3.5,不能选修约为 3.55,再修约为 3.6。

(2) 无论用四舍五入或四舍六入五留双的修约法,在每次测定中应始终保持一致。

4. 有效数字的计算规则

有效数字计算时,应先修约后计算。

(1) 有效数字加减法。几个数据相加减时计算结果的有效数字的保留应和小数点后位数最少的数据相同,即决定于绝对误差最大的数,多余的位数用数字修约法除去。

例　$5.24 + 6.745 + 7.3657 = ?$

以5.24为准,修约后上式变为:

$5.24 + 6.74 + 7.36 = 19.34$

(2) 有效数字乘除法。几个数值相乘除时,计算结果的有效数字的位数和原数据中有效数字位数最少的那个数据相同,即决定于相对误差最大的数,多余的位数用数字修约法除去。

例　$0.0361 \times 35.65 \times 1.06598856 = ?$

以0.0361为准,修约后上式变为:

$0.0361 \times 35.6 \times 1.06 = 1.36$

三、误差的表示方法

1. 绝对误差和相对误差

误差的大小是衡量准确度高低的尺度。误差可分为绝对误差和相对误差两类,具体为:

绝对误差(E) = 实验中个别测定值(x) − 真实值(T)

$$相对误差 = \frac{实验中个别测定值(x) - 真实值(T)}{真实值(T)} \times 100\%$$

2. 误差

根据误差产生的原因,可将误差分为系统误差和偶然误差两类。

(1) 系统误差。系统误差是由于分析过程中某些经常发生的原因造成的,对分析结果的影响比较固定,在同一条件下重复测定时,它会重复出现。系统误差产生的主要原因是:

①方法误差。它是由分析方法本身所造成的。如在滴定过程中,反应进行不完全,干扰离子的影响,滴定终点与等量点的不符合,以及其他副反应的发生等。

②仪器误差和试剂误差。由于仪器本身不够精确或试剂不纯所引起的。如天平、砝码和量器刻度不够精确,所用试剂和蒸馏水含有微量杂质等。

③操作误差。主要是指在正常操作情况下,由于分析工作者掌握操作规程与正确控制条件稍有出入而引起的。如滴定管读数偏高或偏低,对某种颜色的变化辨别不够敏锐等。

(2) 随机误差。随机误差又称为偶然误差,一种不确定误差,它是由某些难以控制的偶然原因所引起的。如测定时环境的温度、湿度和气压的微小波动,仪器性能的微小变化。

3. 减少相对误差的方法

由上述分析可知,误差产生的原因在于实验操作是否规范,仪器、试剂的使用是否恰当,除此之外,在实际操作中,相对误差还与实验过程的取值大小有关。为了能更好地说明该问题,我们可通过以下两组实验数据作分析说明。

	称量质量	实际质量	绝对误差	相对误差
物体 1	2.175 0 g	2.175 1 g	2.1750 - 2.175 1 g = -0.000 1 g	$\frac{-0.0001}{2.1751}\times100\% = -0.005\%$
物体 2	0.217 5 g	0.217 6 g	0.2175 - 0.217 6 g = -0.000 1 g	$\frac{-0.0001}{0.2176}\times100\% = -0.05\%$

从两组数据分析可知:两物体称量的绝对误差相等,但相对误差中物体 1 较物体 2 相对误差低 10 倍,说明当被测定的质量较大时,相对误差就比较小,测定的准确度也就比较高。这一点对今后定容定量分析过程中物体的取量的多少,有很大的指导意义。

四、中和滴定

1. 中和滴定的原理

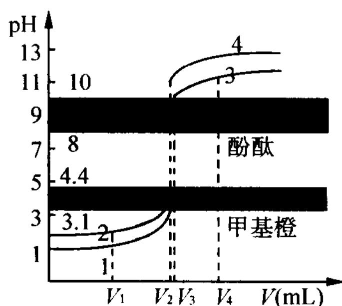
酸碱滴定是利用酸碱中和反应测定酸和碱的浓度的定量分析方法。根据酸碱反应的化学计量式,体系中的酸和碱刚好完全中和,所以滴定到达终点时就可根据所用的酸溶液(或碱溶液)的体积以及标准碱(或酸)溶液的浓度,计算出待测酸(或碱)溶液的浓度。

滴定终点的确定可借助于酸碱指示剂。指示剂本身是一种弱酸或弱碱,在不同 pH 范围内可显示出不同的颜色,滴定时应根据不同的滴定体系选用适当的指示剂。

2. 指示剂的选择

指示剂的变色范围应处于中和点附近的 pH 突变范围内。一般地,强酸滴定强碱用甲基橙或酚酞,强酸滴定弱碱用甲基橙,强碱滴定弱酸用酚酞。

由滴定曲线图知,在滴定接近终点时,少一滴或多一滴(由 $V_2 \sim V_3$),溶液的 pH 是几个值的跳跃,这叫突跃。指示剂变色范围应该落在突跃范围内,如图中的两种指示剂的变色区与滴定突跃范围的关系。



(1) 如果是强碱滴定强酸,如 1、2 曲线,甲基橙或酚酞的变色区都落在突跃范围内,所以强强互滴,两种指示剂都可以用。

(2) 如果是强碱滴定弱酸,滴定曲线是 2 ~ 4 组合,因 $V_1 \sim V_2$ 是 HA ~ A 构成缓冲区,在趋近终点过程中,pH 变化迟钝,并在甲基橙变色区内有重叠,故不可选甲基橙作指示剂,只能选酚酞。

(3) 如果是强酸滴定弱碱,滴定曲线是 1 ~ 3,应选甲基橙作指示剂。

3. 误差分析

根据 $c_{标} V_{标} = c_{测} V_{测} \Rightarrow c$,对于给定的酸、碱,$c_{标}$一定,$V_{测}$一定,可见 $c_{测}$与 $V_{标}$成正比。若所用标准溶液的体积读数或实际所用体积大于理论体积,则 $c_{测}$ 偏高,反之偏低。

(1) 引起测定结果偏高的操作有滴定时酸式滴定管尖嘴有气泡;锥形瓶用蒸馏水洗涤后又用待测液润洗;酸式滴定管用蒸馏水洗过后未用标准液润洗;读数时仰视或先平视后仰视。

(2) 引起测定结果偏低的操作有碱式滴定管用蒸馏水洗净后未用待测液进行润洗;

滴定时碱式滴定管尖嘴部分有气泡;计数时先仰视后俯视;滴定时锥形瓶里的液体外溅;判断终点过早。

【例 5-16】 以下是几种酸碱指示剂的变色 pH 范围:①甲基橙 3.1~4.4　②甲基红 4.43~6.2　③酚酞 8.2~10.0　现用 0.100 0 mol/LNaOH 溶液滴定浓度相近的甲酸时,可以选用的指示剂是　(　　)

(A) 都可以选用　(B) 只能用③　(C) 可以用①或②　(D) 可以用②或③

【解析】 本中和实验是用强碱滴定弱酸,当中和到一定程度时,生成的 $HCOO^-$ 与剩余的 HCOOH 组成一缓冲体系,溶液 pH 变化迟钝,这一迟钝区落在酸性区,所以滴定终点应选在碱性区,选 B。

4. 硫酸铜晶体里结晶水含量的测定

(1) 实验原理剖析。$CuSO_4 \cdot xH_2O$ 是难挥发强酸弱碱盐,加热促进水解,由于水解产物 $Cu(OH)_2$ 和 H_2SO_4 都没有离开体系,彼此再相互作用生成水,水相对易挥发,持续加热直到所有水全部失去。根据加热前后质量差,求出晶体中的结晶水含量。

(2) 减少误差的重要措施。本实验关键是要测准所含结晶水,尽量避免误差。避免误差的途径:①研碎晶体,加热充分,②加热莫过头(强热会导致 $CuSO_4 = CuO + SO_3$),③固体完全失水后(固体纯白)及时放入干燥器中冷却,④准确称量。

(3) 实验十种用品。①托盘天平,②研钵,③坩埚,④坩埚钳,⑤三脚架,⑥泥三角,⑦玻璃棒,⑧干燥器,⑨酒精灯,⑩药匙。

(4) 实验药品。$CuSO_4 \cdot xH_2O$

(5) 实验的七步骤。①研磨;②第一次称量($CuSO_4 \cdot xH_2O$ 连同坩埚一起称)记为 m_1 g;③加热;④第二次称量记为 m_2 g;⑤再加热称量,直到前后质量差在 0.1 g 以内;⑥计算 $W(H_2O) = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - W(\text{坩埚})}$;⑦结果分析,(将理论值与实验测定值对比,计算实验误差)。

(6) 误差分析。①晶体是否研细,②加热是否充分(无蓝色),③加热是否过头(灰或黑),④加热后是否及时放在干燥器中冷却,⑤加热过程中有无固体损失,⑥称量是否准确或前后质量差有无控制在 0.1 g 以内。

【例 5-17】 水中氧的含量测定。

步骤 1:水中的氧在碱性溶液中将 Mn^{2+} 氧化为 $MnO(OH)_2$。

步骤 2:加入碘离子将生成的 $MnO(OH)_2$ 再还原成 Mn^{2+} 离子。

步骤 3:用硫代硫酸钠标准溶液滴定步骤 2 中生成的碘。

(1) 写出上面 3 步所涉及的化学反应方程式。

步骤 1:________________________________;

步骤 2:________________________________;

步骤 3:________________________________。

有关的测定数据如下:

①$Na_2S_2O_3$ 溶液的标定。取 25.00 mL KIO_3 标准溶液(KIO_3 浓度:174.8 mg/L)与过量 KI 在酸性介质中反应,用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定,消耗 12.45 mL。

②取 20.0 ℃下新鲜水样 103.5 mL,按上述测定步骤滴定,消耗 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液

11.80 mL。已知该温度下水的饱和 O_2 含量为 9.08 mol/L。

③在 20.0 ℃下密闭放置 5 天的水样 102.2 mL，按上述测定步骤滴定，消耗硫代硫酸钠标准溶液 6.75 mL。

(2) 计算标准溶液的浓度(mol/L)。

标准溶液浓度：　　　　　　　　计算过程：

(3) 计算新鲜水样中氧的含量(mg/L)。

样中氧的含量：　　　　　　　　计算过程：

(4) 计算陈旧水样中氧的含量(单位 mg/L)。

陈旧水样中氧的含量：　　　　　计算过程：

(5) 以上测定结果说明水样具有什么性质？

【解析】 本题围绕测定水中的氧分成 3 个层次。第一个层次是测定氧的 3 个反应。试题对第一个反应所给的信息很完全，而且信息也不难理解，所以很容易写出此氧化还原反应的化学方程式。试题对第二个反应的信息不完全。没有说反应的酸碱性条件。应试者应对反应的酸碱性条件作出判断。判断的基础是：I_2 在碱性条件下能否稳定存在？这属于中学化学知识的活用。当然，如果学生有 $Mn(OH)_2$ 在碱性溶液很容易被空气氧化的知识更好，即在碱性溶液里 Mn(Ⅳ)比 Mn(Ⅱ)更稳定，要想在碱性溶液里把 $MnO(OH)_2$ 还原为 $Mn(OH)_2$，使用像 I^- 这样的还原剂是难以实现的，但没有这种深入知识而单靠中学知识也能作出正确判断。第 3 个反应决非中学知识，但在高考试题里以信息的形式出现过多次，而且，若不单纯从中学化学课本出发来考察，此知识点确实属于“重要”知识，是容量分析少数最重要的反应之一，属碘量法滴定，是“适度的”的“不拘泥于中学化学”实验竞赛试题。

第二部分 [第(2)问至第(4)问]是容量分析计算。标准溶液浓度计算的基础首先是测定反应中 $n(IO_3^-):n(I_2):n(S_2O_3^{2-})$(摩尔比)问题，其次是 $cV=c'V'$ 关系式。摩尔比不必写出配平的化学方程式就可确定。因此试题并未要求写方程式。写方程式当然更明确，但浪费了宝贵的应试时间。第(5)问是考察中学生对水中的氧的一般知识。纯属常识考察。

答案：(1) 步骤 1　$2Mn^{2+}+O_2+4OH^- \longrightarrow 2MnO(OH)_2$

步骤 2：$2I^-+MnO(OH)_2+4H^+ \longrightarrow Mn^{2+}+I_2+3H_2O$

步骤 3：$I_2+2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^-+S_4O_6^{2-}$　　或 $I_3^-+2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 3I^-+S_4O_6^{2-}$

(2) 标准溶液的浓度：9.841×10^{-3} mol/L

计算过程：$c(IO_3^-)=174.8\times10^{-3}\ \text{g/L}\div214.0\ \text{g/mol}=8.168\times10^{-4}\ \text{mol/L}$

$c(S_2O_3^{2-})=6\times c(IO_3^-)\times\dfrac{V(IO_3^-)}{V(S_2O_3^{2-})}=6\times8.168\times10^{-4}\ \text{mol/L}\times\dfrac{25.00\ \text{mL}}{12.45\ \text{mL}}=9.841\times10^{-3}\ \text{mol/L}$

(3) 新鲜水样中氧的含量：8.98 mg/L

计算过程：103.5 mL 水样中氧的含量：

$n(O_2)=0.25\times c(S_2O_3^{2-})\times V(S_2O_3^{2-})=0.25\times9.841\times10^{-3}\ \text{mol/L}\times11.80\times10^{-3}\ \text{L}=2.903\times10^{-5}\ \text{mol}$

氧含量：$\rho(O_2)=2.903\times10^{-5}$ mol $\times 32.00\times10^3$ mg/mol $\div 103.5$ mL $\times 10^3$ L $=8.98$ mg/L

注：新鲜水样的氧饱和度 = (8.98/9.08) × 100% = 98.9%。

(4) 陈旧水样中氧的含量：5.20 mg/L

计算过程：102.2 mL 中氧的氧量：

$n(O_2)=0.25\times c(S_2O_3^{2-})\times V(S_2O_3^{2-})=0.25\times9.841\times10^{-3}$ mol/L $\times 6.75$ mL $=1.66\times10^{-2}$m mol

氧含量：$\rho(O_2)=1.66\times10^{-2}$m mol $\times 32.00$ mg/m mol $\div 102.2\times10^{-3}$ L $=5.20$ mg/L

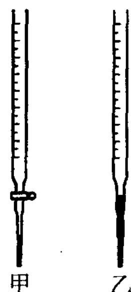
注：陈旧水氧的消耗量 = 8.98 mg/L − 5.02 mg/L = 3.78 mg/L。

(5) 表明水样存在好氧性微生物或者存在能被氧气氧化的还原性物质。

训练题

1. 用已知浓度的 NaOH 溶液测定某 H_2SO_4 溶液的浓度，参考右图，从下表中选出正确选项　(　　)

	锥形瓶中的溶液	滴定管中的溶液	选用指示剂	选用滴定管
A	碱	酸	石蕊	(乙)
B	酸	碱	酚酞	(甲)
C	碱	酸	甲基橙	(甲)
D	酸	碱	酚酞	(乙)



2. 用已知浓度的盐酸滴定未知浓度的 NaOH 溶液时，下列操作中正确的是　(　　)
(A) 酸式滴定管用蒸馏水洗净后，直接加入已知浓度的盐酸
(B) 锥形瓶用蒸馏水洗净后，直接加入一定体积的未知浓度的 NaOH 溶液
(C) 滴定时，没有逐出滴定管下口的气泡
(D) 读数时，视线与滴定管内液体的凹液面最低处保持水平

3. 两同学同用一瓶标准盐酸滴定同一瓶 NaOH 溶液，甲将锥形瓶用 NaOH 待测液润洗后，使用水洗过的移液管移取碱液于锥形瓶中；乙则接着以甲用过的移液管取碱液于刚用水洗过尚存较多水的锥形瓶中，其他操作及计数全部正确。则　(　　)
(A) 甲操作有错　　(B) 乙操作有错
(C) 甲测定数值一定比乙小　　(D) 乙实际测得的数值准确

4. 100 mL 0.1 mol/L $AgNO_3$ 溶液中加入 100 mL 溶有 2.08 g $BaCl_2$ 的溶液，再加入 100 mL 0.01mol/L $CuSO_4\cdot5H_2O$ 的溶液，充分反应。下列说法中正确的是　(　　)
(A) 最终得到白色沉淀和无色溶液
(B) 最终得到的白色沉淀是等物质的量的两种化合物的混合物
(C) 在最终得到的溶液中，Cl 的物质的量为 0.02 mol
(D) 有最终得到的溶液中，Cu^{2+} 的物质的量浓度为 0.1 mol/L。

5. 有 4 种不纯的 Na_2CO_3 样品，分别含有下列杂质中的一种。如果取等质量的样品，分别加入 2 mol/LHCl，完全反应且均生成 CO_2，所耗用的 HCl 体积相同。则这四种样品中含

Na_2CO_3 的质量最小的是 ( )

(A) $KHCO_3$ (B) NH_4HCO_3 (C) K_2CO_3 (D) $NaHCO_3$

6. 下列实验操作会引起测量结果偏高的是 ( )

(A) 测定硫酸铜晶体结晶水含量时,强热迅速蒸干,在干燥器中冷却后称量

(B) 中和滴定时,锥形瓶中有少量的水

(C) 用量筒量取液体时,俯视读数

(D) 用天平称量药品,将药品放在右盘,砝码放在左盘,移动游码使之平衡

7. 在实验室不宜长期保存,必须现配现用的是 ( )

①溴水 ②银氨溶液 ③石灰水 ④氯水 ⑤氢硫酸 ⑥NaOH 溶液

⑦$FeSO_4$ 溶液 ⑧$FeCl_3$ 溶液 ⑨$CuSO_4$ 溶液 ⑩醋酸

(A) ②③④⑧⑨ (B) ⑤⑦⑧⑨⑩ (C) ②③④⑤⑦ (D) ①⑥⑧

8. 下列实验操作中错误的是 ( )

(A) 分液时,分液漏斗中下层液体从下口出,上层液体从上口倒出

(B) 蒸馏时,应使温度计水银球靠近蒸馏烧瓶支管口

(C) 滴定时,左手控制滴定管活塞,右手握持锥形瓶,边滴边振荡,眼睛注视滴定管中的液面

(D) 将 pH 试纸放入溶液中观察其颜色变化,跟标准比色卡比较

9. 我国南方某些地区井水取出久置后,井水由澄清透明变成有少量棕红色絮状沉淀积于缸底,水面浮着一层“锈皮”,当地居民常采用加明矾的方法处理。

(1) 井水久置后,水面浮着一层“锈皮”的主要成分是(写化学式)__________。

(2) 用化学方法鉴别该井水的步骤是______,离子方程式__________。

(3) 用化学方法鉴别经明矾处理后的井水的步骤是__________,离子方程式__________。

10. 向少量 $Mg(OH)_2$ 悬浊液中加入适量的饱和氯化铵溶液,结果固体完全溶解。甲同学的解释是:

$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$ ① $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$ ②

$H^+ + OH^- = H_2O$ ③

由于③的发生,使平衡①右移,沉淀溶解。

乙同学的解释是:

$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$ ① $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$ ②

$NH_4^+ + OH^- = NH_3 \cdot H_2O$ ③

由于③的发生,使平衡①右移,沉淀溶解。

已知在一定温度下,稀醋酸和氨水的电离度相等。请你用一种试剂,设计一个实验,验证甲或乙的观点的正确性。

(1) 实验步骤:__________。(2) 实验结论:__________。

11. 配制、标定 $KMnO_4$ 溶液浓度的步骤是:称取稍多于所需量的 $KMnO_4$ 固体溶于水,将溶液加热并保持微沸约 1 h,用微孔玻璃漏斗过滤除去 $MnO(OH)_2$。过滤得到的 $KMnO_4$

溶液贮存于棕色试剂瓶中，放在暗处。用基准试剂 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 或 $Na_2C_2O_4$ 标定其浓度是在 70 ℃～80 ℃进行的。请回答：

(1) 为什么要称取稍多于所需的 $KMnO_4$ 固体？

(2) 为什么要保持微沸约 1 h？

(3) 为什么不用普通滤纸过滤？

(4) 为什么要在 70 ℃～80 ℃时滴定？

(5) 经标定浓度的 $KMnO_4$ 溶液，即使保存很好，在标定其浓度两周后使用，也需经微孔玻璃漏斗过滤后重新标定再用，为什么？

(6) 若把 $KMnO_4$ 溶液置入滴定管，应该选用酸式滴定管，还是碱式滴定管？$KMnO_4$ 溶液颜色加深，如何读取管内液面的读数？

12. 配制 $Na_2S_2O_3$ 溶液的步骤是：称取所需量的 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 晶体，溶于新煮沸而迅速冷却的蒸馏水中成一定体积，贮于棕色瓶中保存。（附：配液时加少量 Na_2CO_3 使呈碱性以抑制细菌繁殖）

(1) 为什么要贮存于棕色瓶中(顺便请回忆，还有什么试剂的溶液也应贮存于棕色瓶)？

(2) 为什么要溶于新煮沸而又迅速冷却的蒸馏水中？

13. 进行含 I_2 溶液的滴定反应时：

(1) 为什么要加入过量的 KI(一般过量 2 倍)？

(2) 为什么置于碘量瓶中(右图)？

(3) 为什么反应的温度要低(不是要用冰水冷却)？

(4) 为什么滴定过程中要避免剧烈振荡含 I_2 的溶液？$Na_2S_2O_3$ 溶液恰好使锥形瓶内溶液显无色即为终点。此液置于空气中，约 5 min 后，为什么溶液又显色？

从(2)、(3)、(4)题考虑，在大气中进行实验，需要注意空气中什么物质可能对配制溶液、滴定反应产生影响。另一方面，也应注意试剂本身的性质。除上述 I_2、$Na_2S_2O_3$、$KMnO_4$ 外，你能否再举出几种试剂，它们即使保存得很好，在空气中也会变化(指在不太长的时间里)，应如何保存？

14. 酸碱中和法测定溶液中 PO_4^{3-} 离子的步骤是：称取 m g 试样，经处理后成溶液，在有 HNO_3 存在下加钼酸铵[$(NH_4)_2MoO_4$]，生成黄色钼磷酸铵沉淀，过滤、洗涤而溶于过量 NaOH 溶液中，c(NaOH, mol/L)、V(L)。以酚酞为指示剂，以已知浓度 $c(HNO_3)$ 的 HNO_3 溶液返滴到溶液恰好显无色，则耗 HNO_3 溶液的体积为 $V(HNO_3)$。

$$2NH_4^+ + H_3PO_4 + 12MoO_4^{2-} + 22H^+ = (NH_4)_2HPO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot H_2O \downarrow + 11H_2O,$$

$$(NH_4)_2HPO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot H_2O + 27OH^- = PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 2NH_3 \cdot 2H_2O + 12H_2O。$$

(1) 如何判定沉淀洗涤已达到要求？

(2) 写出计算样品中 PO_4^{3-} 离子质量分数的算式。

15. 少量的碘化物可利用“化学放大”反应进行测定，其步骤如下：在中性或弱酸性介质中先用 Br_2 将试样中 I^- 定量氧化成碘酸盐，煮沸除去过量的 Br_2，然后加入过量的 KI，用

CCl_4 萃取生成的 I_2(萃取率 $E = 100\%$)。分去水相后,用肼(即联氨)的水溶液将 I_2 反萃取至水相($H_2N \cdot NH_2 + 2I_2 = 4I^- + N_2 + 4H^+$)。再用过量的 Br_2 氧化,除去剩余 Br_2 后加入过量 KI,酸化,淀粉作指示剂,用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定,求得 I^- 的含量。

(1) 请写出上述过程的所有配平反应式。

(2) 根据有关反应的化学计算关系,说明经上述步骤后,试样中 1 mol 的 I^- 可消耗几 mol $Na_2S_2O_3$? 相当于"放大"到多少倍?

(3) 若在测定时,准确移取含 KI 的试液 25.00 mL,终点时耗用0.100 mol/L $Na_2S_2O_3$ 20.06 mL,请计算试液中 KI 的含量(g/L),$Mr(KI) = 166$。

(4) 仍取相同体积的上述试液,改用 0.100 mol/L$AgNO_3$ 作滴定剂,曙红作指示剂,试用最简便方法计算终点时所需滴定剂的体积(mL)。

16. 在一定条件下,选用强氧化剂处理一定量水样时所消耗氧化剂的量,可以相对表示氧化水中还原性有机物即"需氧有机物"所需氧气的量。因此,若把每升水所能消耗氧化剂的量换算成相当量的 O_2(mg/L),就称为被测水样"化学需氧量",符号是 COD。所用氧化剂有 $K_2Cr_2O_7$ 和 $KMnO_4$ 两种。使用 $K_2Cr_2O_7$ 测定的 COD,表示为 COD_{Cr}。使用 $KMnO_4$ 测定水中需氧有机物,一般只适用于需氧有机物含量较低的天然水体,此时所得每升水 $KMnO_4$ 的耗用量(mg/L),就直接用来表示水体中需氧有机物的相对含量,特称为"高锰酸盐指数"。我国按水质从高到低,将地面水环境的质量标准分成Ⅰ～Ⅴ 5 类,其中的高锰酸盐指数、COD_{Cr}和与此相关的每升水中所含溶解氧的量(mg/L)三项参数标准,如下表所示:

参数	Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类	Ⅳ类	Ⅴ类
高锰酸盐指数 $<$	2	4	6	8	10
溶解氧 $\geqslant$	饱和率 90%	6	5	3	2
COD_{Cr} $<$	15 以下	15 以下	15	20	25

试按下列要求分析表中的数据:

(1) Ⅴ类水域为农业用水区,与集中式生活饮用水水源地二级保护区的Ⅲ类水域相比,为高锰酸盐指数和 COD_{Cr}所表明的水中需氧有机物控制量的最大极限值,前者是后者的几倍。

(2) Ⅰ类水域,作为源头水的国家自然保护区,其高锰酸盐指数的标准为小于 2,溶解氧标准为接近空气中 O_2 在水中的饱和数据(饱和率为 90% 时的数据约为 8.4 mg/L)。规定两者数据一低一高的根据是________________。

(3) 取 100.00 mL 水样,按操作规定,加入 5 mL 1∶3H_2SO_4 酸化后,在沸水浴中能与 2.50 mL 的 0.0020 mol/L $KMnO_4$ 溶液反应而刚好使红色褪去,则该水样的高锰酸盐指数为________,符合一般工业用水区的________类水域的该项参数标准。

(4) 现有某废水样品 20.00 mL,加入 10.00 mL 0.0400 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 溶液,并加入适量酸和催化剂,加热反应 2 h。在指示剂存在下用 0.100 mol/L $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 溶液滴定多余的 $K_2Cr_2O_7$,共用去 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 溶液 12.00 mL。

写出 $K_2Cr_2O_7$ 与 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 反应的方程式,并计算该废水水样的 COD_{Cr}。

17. 测定溶液中 NaOH、Na_2CO_3 浓度的步骤：

(1) 量取 V(mL)含 NaOH、Na_2CO_3 的溶液，以酚酞为指示剂，用 c(HCl)滴定达终点耗 V_1(HCl)。滴入甲基橙，继续用 HCl 滴定到终点，消耗 V_2(HCl)。写出计算溶液中 NaOH、Na_2CO_3 浓度(mol/L)的式子。

(2) 另取两份 V(mL)含 NaOH、Na_2CO_3 的溶液。第一份以甲基橙为指示剂，滴定到终点，耗 V_3(mL)；往第二份中滴加 $BaCl_2$ 溶液到不再生成沉淀为止，以酚酞为指示剂，用前述 HCl 滴定到终点，耗 V_4(mL)。请写出计算溶液中 NaOH、Na_2CO_3 物质的量浓度的表达式。

(3) 若在(2)的两个实验中，互换指示剂，能否如(2)那样求得溶液中 NaOH、Na_2CO_3 的物质的量浓度？

(4) 测定溶液中 NaOH、Na_2CO_3 的浓度，可以按(1)或(2)步骤操作。简述理由。

18. 太湖、巢湖、滇池是我国重点治理的三大湖，近年来三大湖受到严重的富营养化污染，藻类疯狂繁殖，破坏了生态平衡，影响了人民的健康，必须迅速治理。

(1) 藻类的狂长，说明水中哪些元素超标？这些元素从哪里引入的？

(2) 您认为引起藻类大量繁殖最主要的是哪一种元素？以什么形态出现？请你设计一个测定此元素的方法。

(3) 水质污染程度的重要标志之一为 BOD(生物化学耗氧量)，它是指由于水中微生物的繁殖或呼吸作用，或水中有机物分解时所消耗的溶解氧的量，单位为 mg O_2/L。现有巢湖沿岸某电镀厂，不遵守环境法规，每周向湖中排放一次含氰废水，使近岸湖水 CN^- 的浓度为 7.5×10^{-5} mol/L，CN^- 与 O_2 作用生成 CO_2、N_2 等。试问此电镀厂每排放一次废水将使近岸湖水的 BOD 增大多少？

(4) 水质污染程度的另一重要指标为 COD(化学耗氧量)，它是指水中还原性物质(有机的和无机的)，在规定条件下被氧化时，1 L 水样所消耗的氧的毫克数。测定 COD 通常有 $KMnO_4$ 法、$K_2Cr_2C_7$ 法等。酸性 $KMnO_4$ 法：$KMnO_4$ 在酸性溶液中经沸水浴加热，将发生：$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[O]$。

①若为 0.010 00 mol/L $KMnO_4$ 溶液，则 1.00 mL 相当于________ mgO_2。

②若巢湖水样 100 mL，加入 1∶2 $H_2SO_4$10 mL，Ag_2SO_4 1 g，混合后，又加 10 mL 0.010 00 mol/L $KMnO_4$ 溶液，在沸水中加热 30 min，取出加入 10 mL 0.025 00 mol/L $Na_2C_2O_4$ 溶液，立即用 0.010 00 mol/L $KMnO_4$ 滴至微红色在 15 秒内不变色为终点，耗 $KMnO_4$ 液 7.00 mL，求巢湖水样的 COD 为多少？

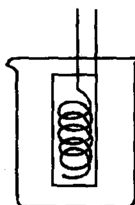
19. Vcm^3、c mol/dm^3 $Fe_2(SO_4)_3$ 的硫酸溶液，恰好被 25.00 cm^3、0.100 0 mol/dm^3 盐酸羟胺($NH_2OH\cdot HCl$)还原成 $FeSO_4$。再将此溶液用 0.050 00 mol/dm^3 的 $KMnO_4$ 溶液滴定至 Fe^{2+} 离子全部传化成 Fe^{3+} 离子时的，消耗 30.00 cm^3 上述 $KMnO_4$ 溶液。

(1) 写出用 $KMnO_4$ 溶液滴定时的离子方程式。

(2) 以计算结果写出盐酸羟胺与 $Fe_2(SO_4)_3$ 反应的化学方程式。(设所有反应都按计量关系进行得很完全。不通过计算结果，而说明反应生成物的，不给分)

20. 用电解法测定铜铅合金中铜和铅的含量，实验方法如下：

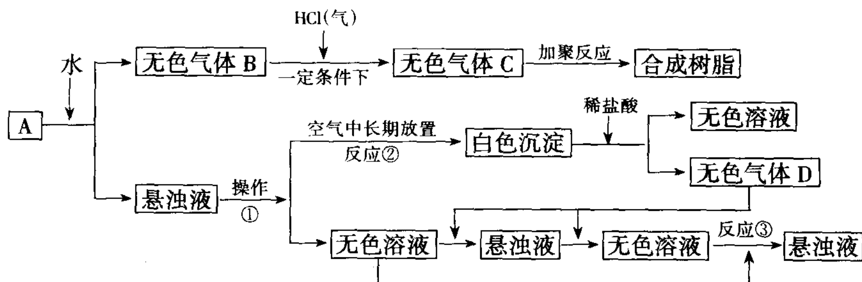
称取 0.4000 g 铜铅合金，用适量硝酸溶解后，稀释成 100 cm^3 溶液，用右图装置进行电解。图中阳极是铂丝，阴极是铂网，铂丝和铂网在电解开始前均经准确称重。



(1) 补充以下实验步骤，直到实验完成。

(2) 写出两个电极上的电极反应的化学方程式：阳极＿＿＿＿＿＿＿＿；阴极＿＿＿＿＿＿＿＿。

21. 从固体物质 A 开始，可以发生如下框图所示的一系列变化：



回答下面问题：

(1) 在实验室中收集气体 B 的方法是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

(2) 操作①的名称是＿＿＿＿＿。在操作①中所使用的玻璃仪器的名称是＿＿＿＿＿。

(3) 写出反应②和反应③的化学方程式：

反应②：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

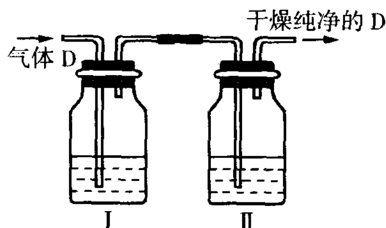
反应③：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

(4) A 的化学式是＿＿＿＿＿。

(5) 在实验室中，如要获得干燥纯净的气体 D，可以将它通过如图的装置，其中瓶 Ⅰ 中盛放的试剂是＿＿＿＿＿＿＿。

瓶 Ⅱ 中盛放的试剂是＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

收集干燥气体 D 的方法是＿＿＿＿＿＿＿＿。



第四节　设计创新实验和典型竞赛实验

一、实验设计与创新

实验设计属于一种较高层次的能力考查，它分为实验原理设计和实验操作程序设计。最优方案的设计应遵循以下六原则：①原理正确，方法简单，操作方便，现象明显；②所用原料易得、廉价、利用率高；③过程简捷优化；④对环境无污染；⑤实验的误差小；⑥有创意。

(1) 熟练掌握各种常见实验仪器的操作方法及定量仪器的精度。

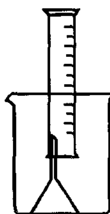
(2) 熟练掌握有效数字概念及计算规则。

(3) 熟练掌握误差表示方法、误差产生的原因,了解系统误差和偶然误差处理以及减小相对误差的方法。

(4) 熟练掌握中和滴定操作技能。掌握中和滴定的原理,学会指示剂的选择,掌握溶液的标定方法,并能迁移到沉淀滴定、氧化还原滴定、配位滴定等其他滴定操作上。

(5) 学会定量设计实验,培养创新能力。

【例 5-18】 测量一定质量的铝锌合金与强酸溶液反应产生的氢气的体积,可以求得合金中铝和锌的质量分数。现有下列实验用品:中学化学常用仪器:800 mL 烧杯、100 mL 量筒、短颈玻璃漏斗、铜网、铝锌合金样品、浓盐酸(密度 1.19 g/cm^3)、水。按图示装置进行实验,试回答下列问题。(设合金样品全部反应,产生的气体不超过 100 mL)



(1) 补充下列实验步骤,直到反应开始进行(铁架台和铁夹的安装可省略)________。

(2) 合金样品用铜网包裹的目的是________。

【解析】 这是一道典型的实验操作程序设计题。为确保合金中各组分金属质量分数的准确测定,必须设计出简捷、严密、合理正确的操作程序。其步骤是:①将称量后的合金样品用铜网小心包裹好,放在 800 mL 烧杯底部,把短颈漏斗倒扣在样品上面。②往烧杯中注入水,直至水面没过漏斗颈。③在 100 mL 量筒中注满水,倒置在盛水的烧杯中(量筒中不应留有气泡),使漏斗颈伸入量筒中。烧杯中水面到杯口至少保留约 100 mL 空间。④将长颈漏斗(或玻棒)插入烧杯并接近烧杯底部,通过它慢慢加入浓盐酸,至有气体产生。另外合金样品用铜网包裹的目的显然是防止反应时样品漂浮。

【例 5-19】 Cu^+ 在酸性溶液中不稳定,可发生自身氧化还原反应生成 Cu^{2+} 和 Cu。现有浓硫酸、浓硝酸、稀硝酸、稀硫酸、氯化铁溶液和 pH 试纸,而没有其他试剂。简述如何用最简便实验方法来检验 CuO 经氢气还原得到的红色产物是否含有碱性氧化物 Cu_2O。

【解析】 H_2 还原 CuO 所得产物 Cu 为红色,或含有 Cu_2O,不含有 CuO(黑色)。有没有,加稀硫酸便知,“Cu^+ 在酸性溶液中不稳定,可发生自身氧化还原反应生成 Cu^{2+} 和 Cu”,若无颜色变化,说明不含 Cu_2O,若溶液变蓝,说明有 Cu_2O,但切不可加能氧化 Cu 的氧化剂。所以,取少量红色产物加入稀硫酸,充分搅拌,如溶液显蓝色则证明有 Cu_2O,反之则无。

【例 5-20】 选用最简便的实验方法,只用酚酞试液就能鉴别出物质的量浓度相同(0.1 mol/L)的食盐、盐酸和氢氧化钠三种溶液,简述实验方法和步骤。

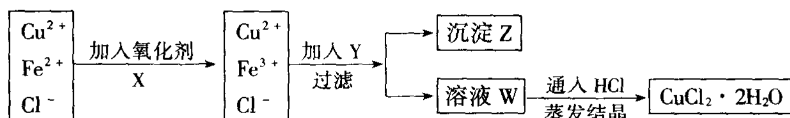
【解析】 所给的鉴别试剂只有酚酞,鉴别过程中一定要利用溶液的酸碱性以及酸碱发生的反应进行。物质的量浓度同为 0.1 mol/L 的食盐、盐酸和氢氧化钠三种溶液 pH 分别为 7、1、13,只有氢氧化钠溶液能使酚酞试液变红。我们要充分利用这一点,再通过中和反应进行。

取适量的等体积的三种溶液,向其中分别滴加几滴酚酞,溶液变红的是氢氧化钠溶液;将未变色的两种溶液,任取出一种滴加到变红了的氢氧化钠溶液中,若红色逐渐褪去,则滴加的是盐酸,另一种是食盐水。

【例 5-21】 实验欲制取纯净的 $CuCl_2·2H_2O$,需要进行以下操作:

①将粗氧化铜(含少量铁)溶解在稀盐酸里,加热、过滤测得滤液的 pH 为 3。

②对①所得的滤液按下列步骤进行操作:



已知:①供选择的氧化剂有:A. $KMnO_4$ B. $K_2Cr_2O_7$ C. Cl_2 D. $NaClO_3$ E. H_2O_2

②Cu^{2+}、Fe^{2+} 在 pH 为 4~5 时不水解,而 Fe^{3+} 却几乎水解而沉淀。试回答:

(1) 应加入的氧化剂 X 是(填序号)________,选择的理由是________,有关离子方程式为________________。

(2) 所选择的 Y 物质应具备的条件是(填序号) ( )

(A) 能和 Fe^{3+} 反应,不与 Cu^{2+} 反应

(B) 能使溶液的 pH 升高

(C) 能使 Fe^{2+} 完全沉淀,Cu^{2+} 不沉淀,同时不能增加新的杂质

(D) Fe^{3+} 完全沉淀,Cu^{2+} 不沉淀,同时不增加新的杂质

(3) 根据(2)的选择条件,你认为下述物质中最适宜作 Y 物质的是(填序号) ( )

(A) 铁粉 (B) 铜粉 (C) FeO (D) CuO (E) NaOH 溶液 (F) 大量的水

(4) 溶液 W 蒸发结晶时通入 HCl 气体的作用是________。

【解析】 本题最终是制得 $CuCl_2·2H_2O$,不含铁元素,由溶液 W 仅通 HCl,再经蒸发、结晶得到。通 HCl 的目的是防水解,说明铁元素在前面几步中已处理完全。在含 Cu^{2+}、Fe^{2+}、Cl^- 溶液中加入氧化剂,把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+},不引入新杂质,可供选择的物质有 Cl_2 和 H_2O_2。由 Fe^{3+} 到 $Fe(OH)_3$,要防 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 共沉淀,所以不宜加碱或其他类碱性物质,需要运用平衡移动原理来处理,即既要促进 Fe^{3+} 到 $Fe(OH)_3$ 的转化,又不引入新杂质,可选用的物质有 CuO、$Cu(OH)_2$、$Cu_2(OH)_2CO_3$,其原理是:$Fe^{3+} + CuO + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + Cu^{2+}$。

答案:(1) C 或 E;不引入新杂质;$Cl_2 + 2Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + 2Cl^-$ 或 $H_2O_2 + 2H^+ + 2Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + 2H_2O$ (2) B、D (3) D (4) 防止 Cu^{2+} 水解。

【例 5-22】 实验室用稀硝酸与 Cu 反应来制备 NO 气体,如果采用装置Ⅰ,由于烧瓶内的空气不易排除,生成的 NO 很快被氧化成红棕色的 NO_2,不易观察到无色的 NO 生成,即使用排水法收集到无色的 NO,也无说服力。学生会认为 NO 是由 NO_2 与 H_2O 反应生成的。有人设计了装置Ⅱ,用来做该实验可以达到满意的效果。

(1) 将有关操作补充完全:

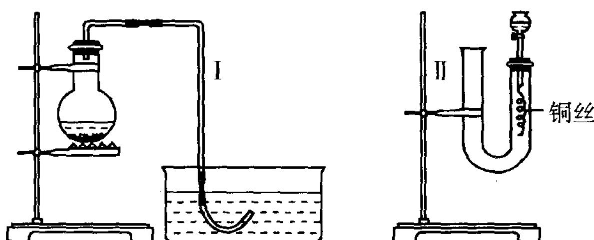
①将活塞打开,从 U 形管的长管口注入稀硝酸,一直注到________为止。

②关闭活塞,用酒精灯在________加热,当________时,立即撤去酒精灯。

(2) 回答下列问题:

①反应在什么情况下可以自动停止?可在何处观察到无色的 NO 气体?

②如果再将活塞慢慢打开,可立即观察到哪些明显现象?



③如果要获得 NO 与 NO_2 形成鲜明对照的实验效果，应该继续进行怎样的操作？

【解析】 这是一道实验创新题。解决实验创新，通常注意以下两点：①必须敏捷地接受试题提供的信息，分解成与实验有关的化学反应、实验条件、装置、操作、仪器的用途（一种仪器多种用途，多种仪器相同用途）；获得对实验进行整体认识的条件，将它与自己知识网络中相关内容结合，经过思维加工，进行迁移、转换、重组等一系列加工，形成解答试题的正确思路。②实验的整体认识的突破口，都建立在整套装置中单个仪器的辨认上，确定某一仪器的作用，联想到它的反应，再扩大到和它连接的其他仪器，在实验中共同完成的作用，进而形成对实验整体认识。要求思维有一定广度和深度，并具有创新意识。具体到此题的解题过程，就是接受题目所给信息，采用图Ⅰ装置制备 NO 过程中，生成的 NO 很快被氧化成红棕色的 NO_2，不易观察到有无色的 NO 生成，而采用图Ⅱ装置既可以看到 NO 的生成，又可以看到 NO 被氧化成 NO_2。从图Ⅱ整套装置中单个仪器 U 形管的多种用途再联想到与分液漏斗结合，和自己熟悉的启普发生器原理迁移、转换、重组，从而形成解答试题的正确思路。

(1) ①将活塞打开，从 U 形管的长管口注入稀硝酸，一直注到单孔塞下沿且液面上不再留有气泡为止，否则留有空气泡，氧气将和 NO 反应。②关闭活塞，用酒精灯在 U 形管的短管一侧加热，当铜丝网有气泡产生时，立即撤去酒精灯。原因是 Cu 与稀 HNO_3 反应一般不要加热，稍微预热是提高化学反应速度，但加热时间不宜过长或过猛，否则 U 形管中的液体会从长管口处冲出。

(2) ①当产生的 NO 气体将稀 HNO_3 排入长管内使铜丝与稀 HNO_3 脱离后反应会立即停止；在 U 形管短管内可观察到无色的 NO 气体。

②如果再将活塞慢慢打开，可立即观察到 U 形管的长管中的稀 HNO_3 又回落到短管内，分液漏斗中有红棕色气体出现。

③如果要获得 NO 与 NO_2 形成鲜明对照的实验效果，应该再将分液漏斗的活塞关闭，使稀 HNO_3 与 Cu 继续反应产生无色的 NO 气体。

所以图Ⅱ整套装置是一套类似于启普发生器的装置。

答案：(1) ①单孔塞下沿液面上不再留有气泡。　②U 形管的短管一侧，铜丝网有气泡产生。

(2) ①当产生的 NO 气体将稀 HNO_3 排入长管内使铜丝与稀 HNO_3 脱离后反应会立即停止；在 U 形管短管内可观察到无色的 NO 气体。

②U 形管的长管中的稀 HNO_3 又回落到短管内，分液漏斗中有红棕色气体出现。

③再将分液漏斗的活塞关闭，使稀 HNO_3 与 Cu 继续反应产生无色的 NO 气体。

本实验用高锰酸钾法测定溶液中钙离子的含量。首先用草酸盐把钙离子沉淀下来，并将该沉淀通过过滤定量地分离出来：$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4(s)$

然后用酸将该沉淀溶解：$CaC_2O_4(s) + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2C_2O_4$

用标准高锰酸钾溶液滴定生成的草酸：$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

【例 5-23】 如何在实验室中模拟工业合成氨气？

【解析】 要利用实验室条件来模拟工业合成氨，首先从原料的获取着手。即如何获得 N_2 和 H_2。H_2 好制，关键是 N_2 的获得。获取 N_2 有哪些方法？物理方法：除去空气中 N_2 以外的其他气体成分（O_2 和 CO_2），可采用图 1 装置。或化学方法获得：$NH_4Cl + NaNO_2 \xrightarrow{\triangle} N_2 + 2H_2O + NaCl$，如图 2，将制得的 H_2 与 N_2 按图 3 装置进行合成。也可以按图 4 方案进行。

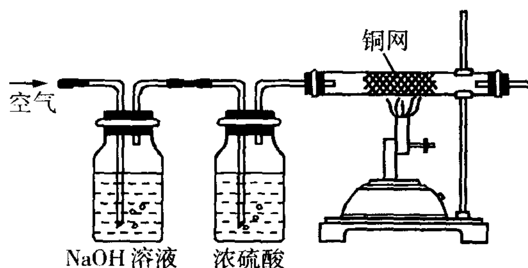


图 1

过碳酸钠和盐酸反应的化学方程式：$2Na_2CO_4 + 4HCl = 4NaCl + O_2\uparrow + 2H_2O + 2CO_2$

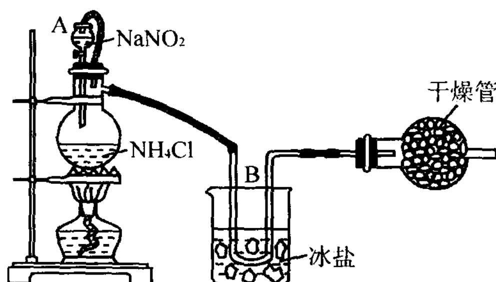


图 2

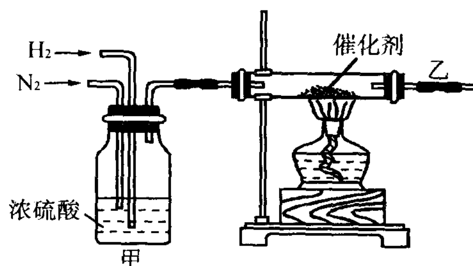


图 3

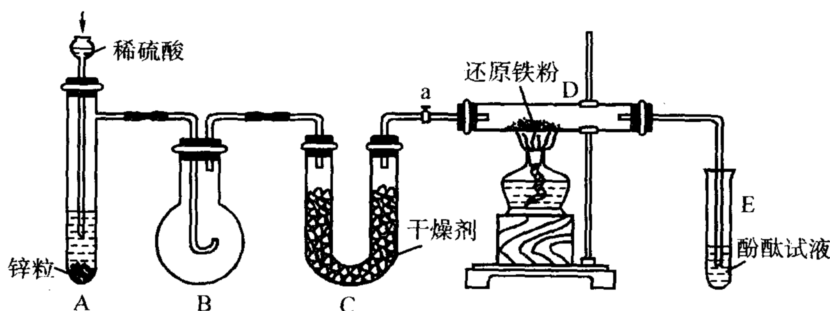
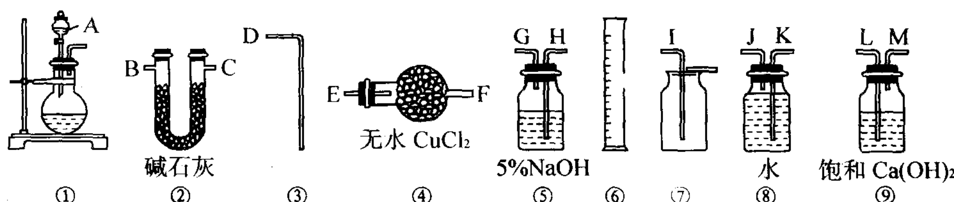


图 4

【例 5-24】 商品过碳酸钠中往往含有少量的碳酸钠，为了测定其纯度，现称取 0.9 g 样品进行实验。供实验的仪器和试剂如下图：



（1）为了使实验尽可能简单，应选用的装置是________（填写编号）。

（2）所选用的装置的连接顺序是________（填写字母顺序）。

（3）为了能通过实验和计算求得样品的纯度，所需要测定的物质和相应的物理量是________，若所测定的物理量以质量表示，且为 a g，则样品的纯度为________。

（4）实验室有 50 mL、100 mL、500 mL 三种规格量筒，实验时选用的量筒规格应为________。

（5）用这种方法测量时测得结果准确至关重要的两点是准确测量________的质量和________体积。

【解析】 根据题中反应式，可以通过测定 O_2 体积来测定过碳酸钠的纯度，所以装置中的③⑥⑧不可少。反应器，洗去 CO_2，②⑤⑨中选⑤比较适宜。由题给条件和目的，装置显然是：反应器→洗气→量气体，即①⑤⑧③⑥，把它们连接起来的顺序自然是 AHGJKD。然后由方程式计算求得纯度为：

$$\frac{\frac{a}{32}\times\frac{1}{2}\times 2\times 122}{0.9}\times 100\% = 424a\%$$

量筒的规格应根据通过的氧气体积来选用。运用中间值原理，采用 Na_2CO_4 与全是 Na_2CO_3 的极值确定区间，即 $50\,\text{mL} < \frac{0.9}{122}\times\frac{1}{2}\times 22.4\times 10^3 < 100\,\text{mL}$。所以选用 100 mL 量筒。

训练题

1．下列有关除去杂质（括号内物质为杂质）的操作中，不正确的是　　（　　）

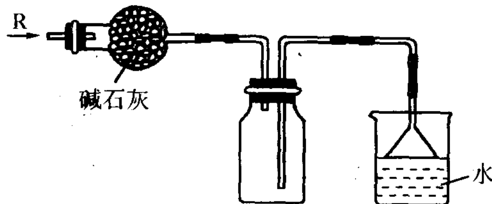
（A）乙醛（乙酸）：加入新制生石灰，蒸馏

（B）苯（苯酚）：加浓溴水，过滤

（C）溴乙烷（乙醇）：加蒸馏水，分液

（D）乙酸乙酯（乙酸）：加碳酸钠溶液，分液

2．实验室可用右图所示装置干燥、收集某气体 R，并吸收多余的 R，则 R 是　　（　　）



（A）CH_4　　（B）HCl

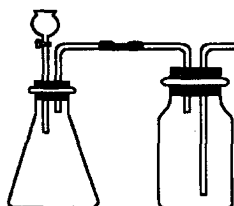
（C）Cl_2　　（D）NH_3

3．某同学在实验报告中记录下列数据，其中正确的是　　（　　）

（A）用 25 mL 量筒量取 12.36 mL 盐酸

(B) 用托盘天平称取 8.75 克食盐
(C) 用标准的 NaOH 溶液滴定未知浓度的盐酸，用去 NaOH 溶液 23.10 mL
(D) 用广泛 pH 试纸测得某溶液 pH 为 3.5

4. 利用右图所示装置和下列试剂：浓硫酸、浓盐酸、浓氨水、双氧水、食盐、生石灰、二氧化锰、高锰酸钾，能在实验室快速制取少量气体的是 ( )



①O_2 ②Cl_2 ③HCl ④NH_3
(A) 只能制① (B) 只能制①②
(C) 只能制④ (D) 全部适用

5. 现有 50 mL 某溶液需加热，可供选择的仪器有①试管 ②50 mL 烧杯 ③100 mL 烧杯 ④试管夹 ⑤坩锅 ⑥三角架 ⑦泥三角 ⑧石棉网 ⑨酒精灯 正确的组合是 ( )
(A) ①④⑧⑨ (B) ③⑥⑧⑨ (C) ⑤⑥⑦⑨ (D) ②⑥⑧⑨

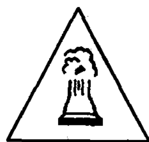
6. 在进行中和滴定时，为了消除偶然误差应该做 ( )
(A) 对照实验 (B) 空白实验
(C) 仪器校正实验 (D) 平行实验

7. 生石灰中常含有 $CaCO_3$ 和 SiO_2 杂质，若检验是否存在这两种杂质，最适宜的试剂是 ( )
(A) 氟化氢 (B) 浓硫酸 (C) 盐酸 (D) 苛性钠

8. 下列实验中必须用水浴加热的是 ( )
①蔗糖水解 ②制乙烯 ③制乙酸乙酯 ④制酚醛树指 ⑤银镜反应 ⑥制硝基苯 ⑦石蜡催化裂化 ⑧纤维素水解 ⑨乙酯乙酯的水解
(A) ③④⑤⑥⑧⑨ (B) ①④⑤⑥⑧⑨
(C) ③④⑤⑥⑦⑧ (D) ①②④⑤⑥⑨

9. 有下列六组物质：①NO_2 和 Br_2 ②乙醇、苯和四氯化碳 ③硝酸铵、食盐、烧碱 ④重晶石、氯化钙和无水硫酸铜 ⑤电石、生石灰、氮化镁 ⑥硫、过氧化钠 其中只用水就能将它们一一区别开来的是 ( )
(A) ①④⑤⑥ (B) ①②③④⑤ (C) ②③④⑤ (D) 全部

10. 在公共信息图形标志中，有一类黄底带黑三角形边框的图标标志。这种标志对人会产生很强的冲击力，警示人们要当心，可称为“警告标志”。下列警告标志中，表示“当心火灾——氧化剂”的是 ( )


A

B

C

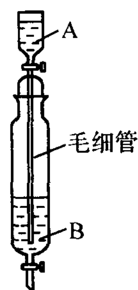
D

11. 设计了四种制备气体的方案：①加热稀硫酸和乙醇制备乙烯；②加热稀盐酸和二氧化锰制备氯气；③用稀硫酸和大理石制备二氧化碳；④用稀硝酸和硫化亚铁制备硫化

氢。不宜采用的方案是　(　　)

(A) 只有①和②　(B) 只有②和③　(C) 只有③和④　(D) ①②③④

12. 右图是用以制备某种干燥纯净气体的装置。该装置中所装的药品正确的是　(　　)



(A) A 中装浓硫酸，B 中装浓盐酸

(B) A 中装浓盐酸，B 中装浓硫酸

(C) A 中装氢氧化钠浓溶液，B 中装浓氨水

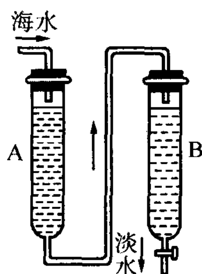
(D) A 中装浓氨水，B 中装浓氢氧化钠溶液

13. 很久以前，在一个美丽的小山村，有一天几个放牛娃赶着牛满山遍野地疯跑，突然发现几块石头闪着金黄色的光，大家惊叫起来"金子，金子"。捡起这几块金黄色的石头奔回了村。不一会儿，山上发现金子的消息传遍了整个山村，很多人拿起锄头就上山挖了起来，没想到这一挖可不得了，满山遍野都是金子。消息传得很快，方圆几十里地的人都往这山村赶，大家看到这么多金子都狂欢起来。但是从人群中走出一位外地人拿起金子在手中抛了抛对大家说："这不是金子，这是愚人金，外表像金子，如果不信，丢一块到火里试试"。说着丢了一块到火里即刻变了颜色。请回答下列问题。

(1) 请写出愚人金(黄铁矿的主要成分)的化学式。

(2) 写出愚人金在空气中燃烧的化学方程式。

14. 水是生命之源。目前，我国人均用水量仅为世界人均用水量的30%，已被联合国列为世界上 13 个最缺水的国家之一，因此，我们既要节约用水，又要对污水进行必要的净化处理，以防污染环境。常用的无机类净水剂有：铁盐、亚铁盐、铝盐、锌盐。用于制造白纸的水，使用的净水剂不能是________，原因是________________；为解决水危机，人们急需把海水转化为淡水，其中的一种方法是：使海水按顺序通过两种离子交换剂，其流程如图所示。现有氢型阳离子交换树脂 HR(类似于磺化媒 NaR)和羟型阴离子交换树脂 ROH，A 柱应装填________交换树脂，B 柱应装填________交换树脂，原因是____________。



15. 维生素 C 是一种水溶性维生素(其水溶液呈酸性)，它的分子式是 $C_6H_8O_6$，人体缺乏这种维生素会得坏血症，所以维生素 C 又称抗坏血酸。维生素 C 易被空气中的氧气氧化，在新鲜的水果、蔬菜、乳制品中都富含维生素 C。

校课外活动小组测定了某牌子的软包装橙汁中维生素 C 的含量。下面是测定实验的分析报告。(请填写有关空白)

(1) 测定目的：测定 × × 牌软包装橙汁维生素 C 含量

(2) 测定原理：$C_6H_8O_6 + I_2 \longrightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2I^-$

(3) 实验用品及试剂：

①仪器和用品(自选，略)。

②试剂：测定样品中 Vc 的指示剂________(填名称)，物质的量浓度为 7.50 ×

10^{-3} mol/L 的标准碘溶液，蒸馏水等。

(4) 实验过程

①洗涤仪器，检查滴定管是否漏液，润洗后装好标准碘溶液待用。

②打开橙汁包装，目测颜色橙黄色；澄清度好。用______(填仪器名称)向锥形瓶中移入 20.00 mL 待测橙汁，滴入 2 滴指示剂。

③用左手控制滴定管的______(填部位)，右手摇动锥形瓶，眼睛注视______，直到滴定终点。滴定至终点的现象是____________。

(5) 数据记录与处理：(请在下面空白处设计数据记录和数据处理表格，不必填数据。)

若经数据处理，滴定中消耗标准碘溶液的体积是 15.00 mL，则此橙汁中维生素 C 含量是______ mg/L。

(6) 问题讨论：滴定时能否剧烈摇动锥形瓶？为什么？

16. 市场上出现过一种一氧化碳检测器，其外观像一张塑料信用卡，正中有一个直径不到 2 cm 的小窗口，露出橙红色固体物质。若发现橙红色转为黑色而在短时间内不复原，则表明室内一氧化碳浓度超标，有中毒的危险。一氧化碳不超标时，橙红色也会变黑，却能很快复原。已知检测器的化学成分：亲水性的硅胶、氯化钙、固体酸 $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot28H_2O$、$CuCl_2\cdot2H_2O$ 和 $PdCl_2\cdot2H_2O$(注：橙红色为复合色不必细究)。试回答下列问题：

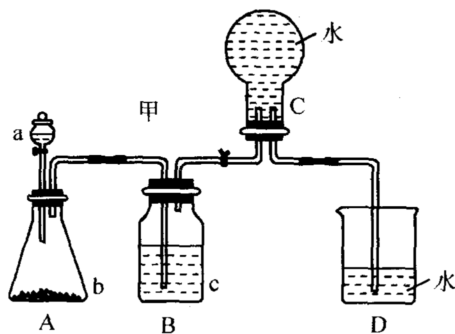
(1) 在常温下 CO 可使 $PdCl_2$ 溶液变黑，这个反应十分灵敏，可作为检验 CO 之用。试写出 CO 和 $PdCl_2\cdot2H_2O$ 发生反应的化学方程式。

(2) 当室内 CO 不超标时橙红色也会变黑，却很快复原，这是生成的钯黑又与检测器中的 $CuCl_2\cdot2H_2O$ 发生氧化还原反应恢复原状。此时 $CuCl_2$ 被还原到亚态铜盐。写出此反应的化学方程式。

(3) 检测器中 $CuCl_2$ 被还原成 CuCl 后，因其是敞开系统，所以它又能恢复原状。试写出这一复原的反应方程式。

(4) 试分析硅胶的功能。

17. (1) 图中装置甲是某种不溶于水的气体 X 的发生装置和收集装置(必要时可以加热)，所用的试剂从下列试剂中选取 2～3 种：硫化亚铁、二氧化锰、铜屑、氯化铵、稀氨水、大理石、浓硫酸、浓硝酸、稀硝酸、蒸馏水。



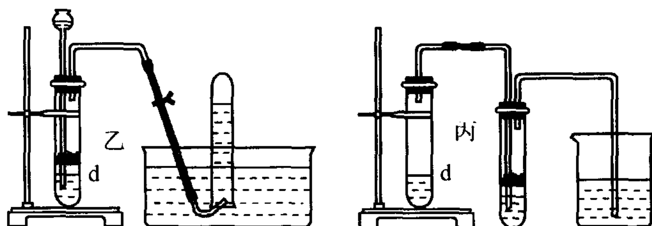
回答下列问题：

①气体 X 的化学式是______。

②所选择的药品 a 是______，b 是

________, c是________。

③下列装置乙和丙，能代替装置甲的简易装置是________(填“乙”或“丙”。)



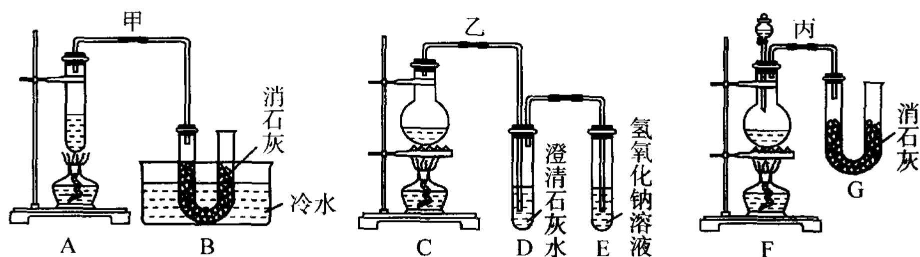
④请写出在试管d中所发生反应的化学方程式________。

⑤从反应开始到反应结束，预期在试管d中可观察到的实验现象有哪些，请依次逐步写出________；________；________；________。

(2) 在进行研究性学习的过程中，学生发现等质量的铜片分别与等质量均过量的浓硝酸或稀硝酸反应，所得到溶液前者呈绿色，后者呈蓝色，针对这种现象，学生进行了讨论，出现两种意见，一种认为：Cu^{2+}浓度差异引起了这种现象，你认为________(填“正确”或“不正确”)，依据是________________；另一种意见是：溶液呈绿色可能是Cu^{2+}与NO_2混合的结果，并用实验进行了证明，请简述实验方案与实验现象：________________。

18. 实验使用浓盐酸、MnO_2共热制Cl_2，并用Cl_2和$Ca(OH)_2$反应制少量漂白粉，现已知反应：$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 = 2Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O + Q$，温度稍高即发生副反应：$6Cl_2 + 6Ca(OH)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$

现有三个同学分别设计的三套实验装置如下：



(1) a不易控制反应速率；b、容易控制反应速率；c、有副反应发生；d、可防止副反应发生；e、污染环境；f、可防止污染环境。根据以上要求对上述甲、乙、丙三套装置的优缺点作出评析，并选择符合题目要求的选项填在空格内。

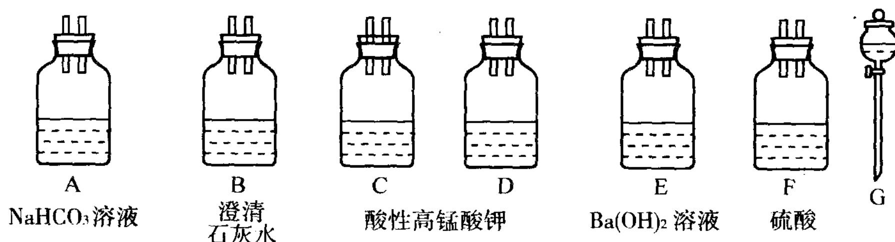
	优　点	缺　点
甲装置	(33)	(34)
乙装置	(35)	(36)
丙装置	(37)	(38)

(2) 上述装置中，甲由A、B两部分组成，乙由C、D、E三部分组成，丙由F、G两部分组成。请从上述装置中，选取合理的组成部分组装成一套较完善的实验装置，装置

各部分的连接顺序(按气流从左到右的方向)是________。

(3) 实验中若用 12 mol/L 的浓盐酸 100 mL 与足量的 MnO_2 反应,最终生成$Ca(ClO)_2$的物质的量是________ 0.15 mol(填"大于"、"小于"或"等于"),其原因是(假设各步反应均无反应物损耗,且无副反应发生)________________。

19. CO_2 气体是大气产生温室效应、使地球变暖的气体之一。某学生参加课外环保小组,测定校办工厂排出的废气中 CO_2(含杂质 SO_2)的含量,他准备将 CO_2 变成沉淀,然后测定沉淀质量,通过计算求出 CO_2 的含量。图中表示的是主要装置,其他胶管、导管略去。



(1) 设计中主要仪器装置的使用顺序有下列两种,其中________方案较为合理。

甲方案:A→D→E→F→C　　乙方案:A→D→F→E→C

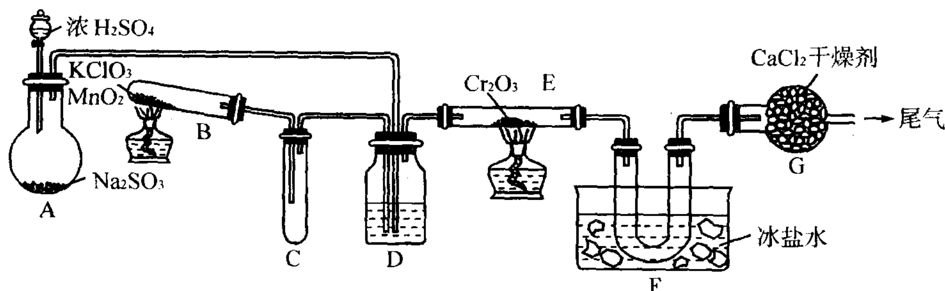
(2) 为什么要使气体两次通过酸性 $KMnO_4$ 溶液? ____________________

(3) 为什么没有选 B 装置? ____________________

(4) CO_2 是被转化成________沉淀而计算出质量来的。

(5) 要测得沉淀物质量需进行________、________、干燥、________操作。

20. 实验室中根据 $2SO_2 + O_2 \overset{Cr_2O_3}{\rightleftharpoons} 2SO_3 + 196.6\ kJ$ 设计如下图所示实验装置来制备 SO_3 固体。请回答下列问题。



(1) 实验前,必须进行的操作是(填操作名称,不必写具体过程)________。

(2) 在 A 装置中加入 Na_2SO_3 固体的同时,还需加几滴水,然后再滴加浓硫酸。加几滴水的作用是________________________________。

(3) 小试管 C 的作用是________________________________。

(4) 广口瓶 D 内盛的试剂是________,装置 D 的三个作用是

①________________________________。

②________________________________。

③________________________________。

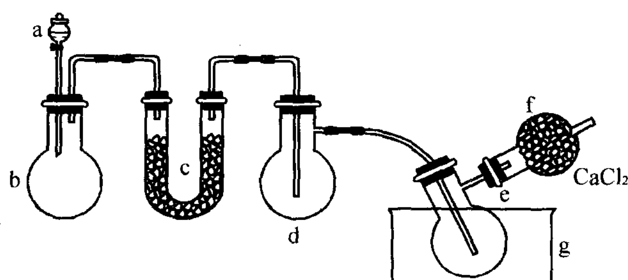
(5) 实验中当 Cr_2O_3 表面红热时,应将酒精灯移开一会儿再加热,以防温度过高,这样做的原因是________________。

(6) 装置 F 中 U 形管内收集到的物质的颜色、状态是________________。

(7) 装置 G 的作用是________________。

(8) 从 G 装置导出的尾气处理方法是________________。

21. 用下图所示装置(酒精灯、铁架台等未画出)制取三氯化磷,在短颈分馏烧瓶 d 中放入足量白磷,将 Cl_2 迅速而又不间断地通入 d 中,氯气与白磷会发生反应,产生火焰。



三氯化磷和五氯化磷的物理常数如下表所示:

	熔点	沸点
三氯化磷	-112 ℃	76 ℃
五氯化磷	148 ℃	200 ℃分解

图中 a、b 装入的试剂或药品分别是浓盐酸和二氧化锰,并在 b 仪器处加热。请据此回答以下问题:

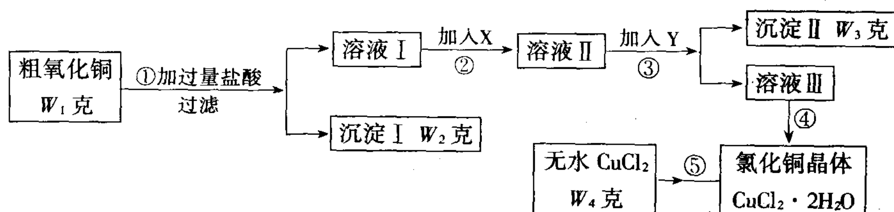
(1) 蒸馏烧瓶 e 中收集生成的三氯化磷,为保证三氯化磷蒸气冷凝,应在水槽 g 中加入________________。

(2) 三氯化磷遇到水蒸气强烈反应,甚至发生爆炸,所以 d、e 仪器及装入其中的物质都不能含有水分。为除去 Cl_2 中的水分,c 中应装入________作干燥剂。

(3) 实验室将白磷保存于水中,取出的白磷用滤纸吸干表面水分,浸入无水酒精中片刻,再浸入乙醚中片刻即可完全除去水分。已知水与酒精互溶,酒精与乙醚互溶,乙醚极易挥发,用上述方法除去水分的原因是________________。

(4) 为防止 Cl_2 污染空气,装置末端导出的气体应如何净化处理,画出装置图并注明使用的药品。

22. 某化学兴趣小组拟用氧化铜(含少量氯化亚铁和不溶于酸的杂质)制取无水氯化铜,并测定样品中氧化铜的质量分数,其实验步骤如下:



实验过程中 pH 的控制参照表 1 中的数据，加入的 X、Y 试剂在表 2 中选用：

表 1

物质	沉淀开始时的 pH	沉淀完全时的 pH
$Fe(OH)_2$	7.6	9.6
$Fe(OH)_3$	2.7	3.7
$Cu(OH)_2$	5.2	6.4

表 2

A	碱式碳酸铜	E	双氧水
B	氢氧化钠	F	稀硝酸
C	氨水	G	高锰酸钾
D	氧化铜	H	氯水

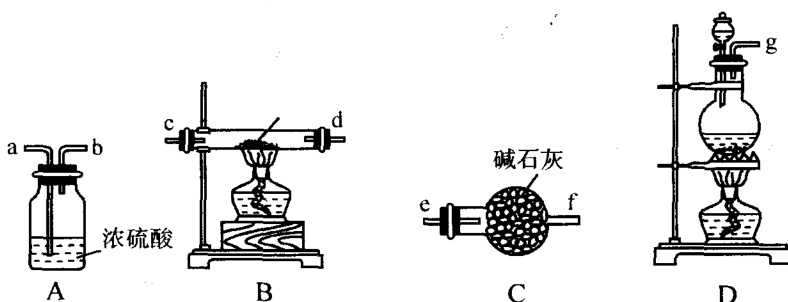
试回答下列问题：

(1) 沉淀Ⅱ的成分是(写化学式)________。

(2) 物质 X 可选用表 2 中的________(填序号)。

物质 Y 可选用表 2 中的________(填序号)。

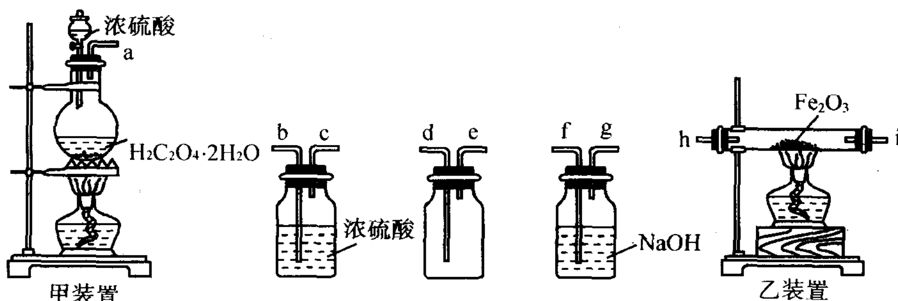
(3) 第⑤步操作需在 HCl 气流下进行，所需装置如图：



按气体流动方向从左到右，各装置的连接顺序(填字母)为________。D 中所发生反应的化学方程式为________________。C 的作用是________________。

(4) 若④步中有 80% 的氯化铜进入晶体，其余各步的转化都是完全的，则样品中氧化铜的质量分数的计算式是______________________________。

23. 用 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 滴加浓 H_2SO_4 制备 CO，再通入灼热的 Fe_2O_3 粉中做炼铁实验。但此法制备的 CO 中含有其他气体，必须除去，装置如下图所示：



根据题目要求，回答下列问题：

(1) 写出 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 跟浓 H_2SO_4 反应的化学方程式。

(2) 试按你设计的方案，用 a ~ h 表示连接顺序，将装置连接正确。

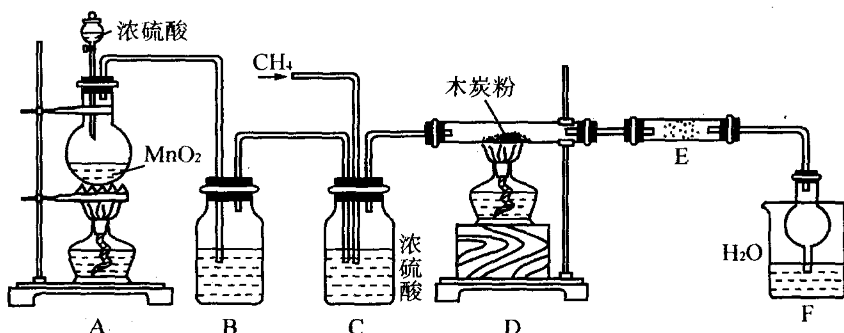
(3) 用 A ~ F 正确表示下面实验操作的先后顺序：______________________________。

A.点燃甲装置的酒精灯，打开分液漏斗，调节浓 H_2SO_4 的滴速；B.点燃乙装置中的酒精灯，加热氧化铁；C.检查整套装置的气密性；D.在导管口 i 处连接橡皮管，把气体通入通风橱内；E.当乙装置玻璃内的 Fe_2O_3 变黑时，熄灭该装置中的酒精灯；F.关好甲装置中分液漏斗的开关后，再熄灭该装置中的酒精灯

(4) 空洗气瓶的作用是________，浓 H_2SO_4 洗气瓶的作用是________。

(5) 导管口 i 流出的气体通入通风橱并非是好办法，其原因是________，简单且有效的办法是________。

24. 从有机反应 $R—H + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R—Cl(l) + HCl(g)$ 制取副产品盐酸的设想已成为现实，请根据所给摸拟装置图回答下列问题：



(1) 装置 B 中盛放的溶液和作用分别是________。

(2) 写出 C 装置的 3 种功能①________，②________，③________。

(3) CH_4 和 Cl_2 的比例范围为(体积比)________。

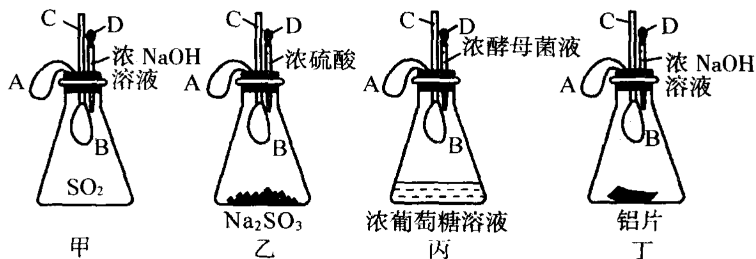
(4) 玻璃管 E 中所放石棉块和碘化钾的作用分别是：①石棉块________，②碘化钾________。

(5) 导管末端“隆起肚形”的作用是________，从 F 中分离出盐酸的最佳方法是________。

(6) ①点燃 A 处酒精灯，②点燃 D 酒精灯，③通入 CH_4，这 3 项操作的先后顺序是________(填序号)。

25. 在甲、乙、丙、丁四个装置中，A，B 为未充气球，C 为玻璃导管，D 为胶头滴管。实验时把胶头滴管里的溶液(足量)加入锥形管中，并轻轻振荡。

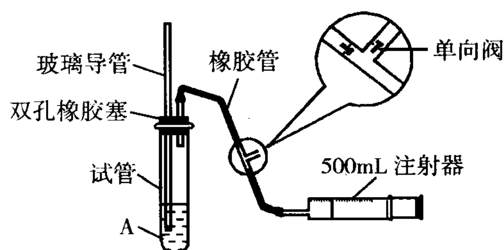
(1) 实验过程中可观察到气球变化：甲________，乙________，丙________，丁________。



(2) 用化学方程式表示所发生的化学反应：甲__________，乙__________，丙__________，丁__________。

(3) 反应前后整个装置的质量变化(填“增大”、“减小”或“不变”等)
甲_______，乙_______，丙_______，丁_______。

26. SO_2 是大气污染物之一，为粗略地测定环境中 SO_2 的含量，某学生课外活动小组设计了如右实验装置：



(1) 检验该装置的气密性时，先在试管中装入适量的水(保证玻璃导管的下端浸没在水中)，然后__________(填空操作方法)时，将会看到__________(填写实验现象)，则证明该装置的气密性良好。

(2) 向试管中加入 0.000 5 mol/L 的碘水 1.0 mL，用适量的蒸馏水后再加入 2 ~ 3 滴淀粉溶液，配制成溶液 A。测定指定地点的空气中 SO_2 的含量时，推拉注射器的活塞反复抽气，A 溶液由________色变为________色时反应恰好完全，此时停止抽气，该反应的化学方程式为________________

(3) 根据我国环境空气质量标准，每次空气质量测定中 SO_2 的最高标准浓度限值如表 1。该学生课外活动小组分成第一小组和第二小组，使用相同的实验装置和溶液 A，在同一地点、同时测量空气中 SO_2 的含量，当反应恰好完全时记录抽气次数如表 2(假设每次抽气 500 mL)，请将表 2 填写完整。(计算时保留 2 位有效数字)

表 1

浓度限值/$mg\cdot m^{-3}$		
一级标准	二极标准	三级标准
0.15	0.50	0.70

表 2

分组	第一小组	第二小组
抽气次数	120	140
SO_2 含量/$mg\cdot m^{-3}$		

判断该地点的空气中 SO_2 的含量属于________级标准，第________小组的测定结果正确，另一小组结果产生较大偏差的原因是(两个小组所用装置和药品均无问题)________________。

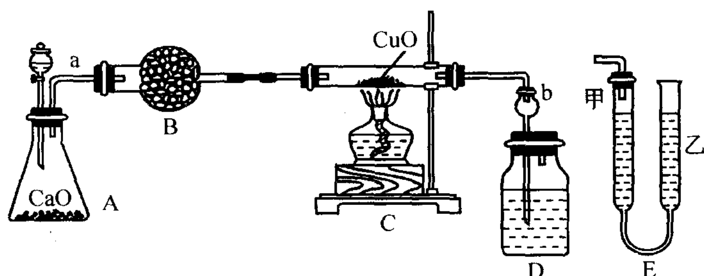
27. 用氨气还原氧化铜可以测定氧的相对原子质量(假设其他原子相对质量已知)，其反应的化学方程式为：$3CuO + 2NH_3 \xrightarrow{\triangle} 3Cu + N_2 + 3H_2O$。如图所示，E 为测量 N_2 体积的装置，它由橡皮管连通的甲、乙两根玻璃管组成，并装有适量水，其中甲管有刻度，供量气用，乙管可上下移动，以调节液面高度。请回答下列问题：

(1) 试剂 a 的名称________，锥形瓶内发生的化学反应方程式为____________。

(2) 装置 D 中 b 仪器的作用是______________________________。

(3) 实验开始时，在检验装置的气密性之后，必须首先产生氨气，原因是________。然后用胶管连接 D 与 E 中的甲导管，最后再点燃 C 处酒精灯。

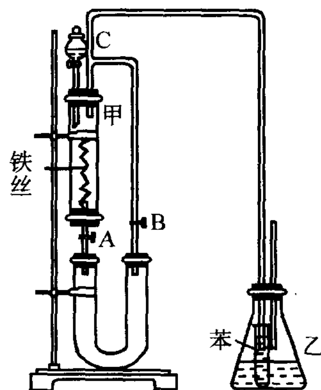
(4) 反应前玻璃管和 CuO 总质量为 m_1g，反应结束后玻璃管和剩余固体质量为 m_2g，



甲管量得气体体积为 nL(标准状况),则氧的相对分子质量为________。

28．某学生在图示装置中用苯和液溴制溴苯,请根据下列实验步骤回答有关问题:

(1) 第一步,在分液漏斗中加入 10 mL 苯和 5 mL 液溴,使之混合均匀,此时观察到溴溶于苯,不反应溶液呈深棕红色。第二步,关闭胶管夹 A 和 B,打开分液漏斗活塞,将苯、溴混合液按一定速度逐滴加入玻璃管甲中的铁丝上。观察到的现象是:①甲管内________。,②乙瓶内的小试管口部________________。



(2) 第三步,几分钟后,打开胶管夹 A 和 B,使反应混合液流入 U 形管中,打开管夹 B 的原因是____________________;然后通过分液漏斗向 U 形管中加入适量的 NaOH 溶液,目的是______________。

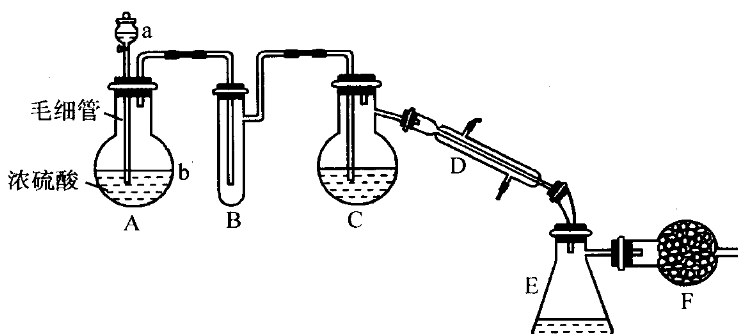
(3) 第四步,关闭胶管夹 A 和 B,连同 A 和 B 一起取下 U 形管,用力振荡并静置后观察到溴苯在 U 形管液体的________层(填"上"或"下"),此步关闭管夹 A 和 B 的目的是________。

(4) 要证明上述溴跟苯的反应是取代反应而不是加成反应,装置乙中:小试管内的液体是苯,其作用是____________________________;锥形瓶内的液体是____________(填名称),作用是________________________。此外,装置乙还能起到______________________________作用。

29．氯磺酸无色,密度 1.7 g/cm³,沸点约为 152 ℃。氯磺酸有强腐蚀性,遇湿空气发出强烈的白雾,属于危险品,制取氯磺酸的反应是在常温下进行的:$HCl(g) + SO_3 \longrightarrow HSO_3Cl$。在实验室里制取氯磺酸可用下图的仪器装置(图中夹持固定仪器等略去)。用到的试剂、药品有:①1.19 g/cm³ 浓盐酸,②密度为 1.84 g/cm³ 质量分数为 98.3%的浓硫酸,③发烟硫酸;④无水氯化钙,⑤水。制备时要在常温下使干燥的氯化氢气体和三氧化硫反应,至不再吸收 HCl 时表示氯磺酸已大量制得,再在干 HCl 气氛中分离出氯磺酸。

(1) 仪器中应盛入的试剂与药品(填序号)A 的 a ________,B ________,C ________,F ________。

(2) A 的分液漏斗下边有毛细管是重要部件,在发生气体前把它灌满 a 中液体,在发生气体时要不断地均匀放出液体,这是因为______________。

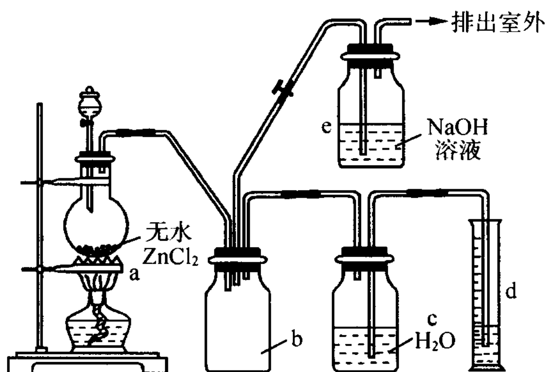


(3) 实验过程中何时需要加热(填代码字母)________。

(4) 若不加 F 装置,可能发生的现象是________,有关反应式为________________。

(5) 在 F 之后还需要加什么装置? ________,其作用是________________。

30. 一氯甲烷常温下是无色气体,密度为 0.915 g/cm^3,熔点为 − 97.73 ℃,沸点为 − 24.2℃,18 ℃时在水中的溶解度为 280 mol/mL,与乙醚、丙酮或苯互溶,能溶于乙醇,在实验室里可以用右图装置制备一氯甲烷。制备装置的分液漏斗和烧瓶分别盛有甲醇、浓盐酸。试填写下列空白:



(1) 制备一氯甲烷的化学方程式为________________。

(2) 装置 b 的作用是________________________。

(3) 已知卤代烃能发生碱性水解而转化为醇:$RX + NaOH \longrightarrow R-OH + NaX$。装置 e 中可能发生的反应的化学方程式为________________________。

(4) 检验气体产物 CH_3Cl 的方法是:在 e 的逸口点燃 CH_3Cl 气体,火焰呈蓝绿色。CH_3Cl 燃烧的化学方程式________________________。

(5) 实验中按甲醇与浓盐酸 1:2(物质的量比)进行反应的理由是________。

(6) 某学生在关闭活塞 X 的情况下做此实验时发现,收集到一定体积的气体产物所消耗的甲醇—浓盐酸混合液的量比理论值要多得多(装置气密性没问题),其原因是________。

(7) 为了较准确地测量装置 C 中所收集到的 CH_3Cl 的体积,除必须检查整个装置的气密性外,在读取 d 中液面的读数时还应该注意____________(填字母编号)。

A. 视线与液面最低处相平

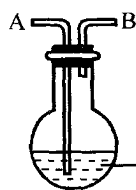
B. d 中液面不再上升时立刻读数

C. 读数时应该上下移动量筒 d,使 c、d 两装置的液面相平

D. 读数时不一定使 c、d 两装置的液面相平

(8) 实验结束后,d 中收到的液体是____________。

31. 化学中的许多实验很有趣，如下面介绍的“蓝瓶子”实验就是一例。



在250 mL平底烧瓶中依次加入2 g氢氧化钠、100 mL蒸馏水、2 g葡萄糖(粉末)，振荡使其溶解。滴入4～6滴0.2%的亚甲基蓝溶液，塞上瓶塞，振荡烧瓶，溶液呈蓝色。静置，约3分钟后蓝色消失，变为无色。再次振荡，无色溶液又呈蓝色。可反复多次。为探究是什么原因引起的，有人做了以下系列实验。

(1) 从烧瓶中取出溶液注满一支试管，塞上橡皮塞。试管中的溶液由蓝色变为无色，振荡试管不能变蓝。

(2) 向烧瓶中直接注入蒸馏水，使平底烧瓶中无色液面距橡皮塞2 cm(不打开瓶塞，从A处注入，B处对着水槽)，经A处吹入口中呼出的气体，又慢慢变蓝了。静置片刻后，蓝色又消失。再次吹入，又慢慢变蓝。
这时你的结论是＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

(3) 为了进一步弄清是哪种成分引起的，他又继续探索。从A处改通纯净的N_2、CO_2，都不能使烧瓶中的无色溶液变蓝。把制得的氧气从A处通入，发现上述无色溶液慢慢变为蓝色。到此为止，“蓝瓶子”实验原理，有了科学结论。请回答：
①烧瓶溶液由无色变为蓝色是由＿＿＿＿＿引起的。
②亚甲基蓝褪色是什么成分引起的?
③请总结一下“蓝瓶子”实验的基本原理。

竞赛试题精选

模拟试卷一

说明：

1．本卷满分150分，考试时间120分钟。共30小题。

2．试卷分为试题卷和答题卷，所有答案须写在答题卷上，写在试题卷上无效。

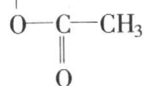
3．考生须在答题卷上写明：姓名、学校、考号。

相对原子质量

H 1.008																	He 4.003
Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc 98.91	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
Cs 132.9	Ba 137.3	La – Lu	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po [210]	At [210]	Rn [222]
Fr [223]	Ra [226]	Ac – Lr															

一、选择题(本题共18分。有6小题，每小题3分。每小题只有一个选项符合题意)

1．现在为婴儿特制的一种新型的尿布——“尿不湿”，是在尿布表面涂有一种既能吸收水又能保留水的物质。据你的推测，这种特殊物质的结构可能是 (　　)

(A)


(B)

(C)

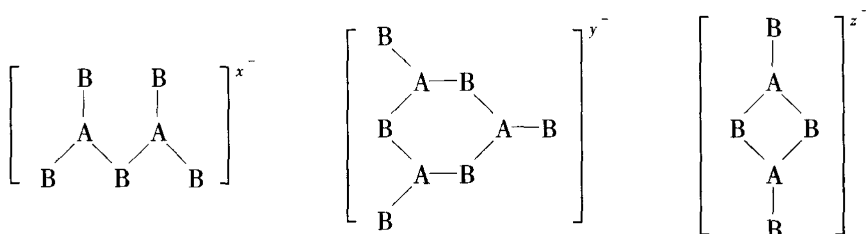
(D)

2．环境污染已成为人类社会面临的重大威胁，各种污染数不胜数。下列名词与环境污染无关的是 (　　)

①温室效应　②赤潮　③酸雨　④光化学污染　⑤臭氧空洞　⑥水俣病　⑦潮汐　⑧大脖子病　⑨水华

(A) ②⑨　　(B) ⑦⑧　　(C) ⑥⑦⑧　　(D) ②⑤⑦

3．由ⅢA族元素A和ⅥA族元素B组成的阴离子结构如下，所带电荷 x、y、z 依次为 (　　)



(A) 4,3,2　　(B) 2,3,2　　(C) 5,6,4　　(D) 2,3,4

4. 日常所用干电池其电极分别为碳棒和锌皮,以糊状 NH_4Cl 和 $ZnCl_2$ 作电解质,另加入 MnO_2 氧化吸收 H_2。根据上述叙述判断下列说法正确的是　　(　　)

(A) 干电池中锌为正极,碳为负极

(B) 干电池工作时,电子由碳极经外电路流向锌极

(C) 干电池连续使用时内装糊状物可能流出腐蚀电器

(D) 干电池可以实现化学能向电能转化和电能向化学能的转化

5. 氢叠氮酸 HN_3 与醋酸酸性相近,其盐较稳定,但撞击发生爆炸生成氮气,有关氢叠氮酸的叙述有①NaN_3 的水溶液呈碱性　②HN_3 的固体属于分子晶体　③NaN_3 的固体属于离子晶体　④NaN_3 可用于小汽车防撞保护气囊　其中正确的是　　(　　)

(A) ①②③　　(B) ②③④　　(C) ①③④　　(D) ①②③④

6. 下列生成 $Na_2S_2O_3$ 的反应中不可能实现的是　　(　　)

(A) $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$

(B) $3Na_2SO_4 + 4S + H_2O = 3Na_2S_2O_3 + H_2SO_4$

(C) $4SO_2 + 2H_2S + 6NaOH = 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O$

(D) $2Na_2S + Na_2CO_3 + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$

二、选择题(本题共 56 分。有 14 小题,每小题 4 分。每小题有 1 到 2 个选项符合题意)

7. 设 N_A 为阿佛加德罗常数,下列说法正确的是　　(　　)

(A) 1 mol$FeCl_3$ 完全转化成氢氧化铁胶体后生成 N_A 个胶粒

(B) 1 molH_2O_2 与 MnO_2 充分作用后,转移 $2N_A$ 个电子

(C) 标准状况下,22.4 LH_2 与 4 克氦气均含 N_A 个分子

(D) 50℃,1×10^5Pa 下 46 gNO_2 与 0℃,2×10^5Pa 下 46 gN_2O_4 均含有 $3N_A$ 个原子

8. Cl_2 在 70℃的 NaOH 水溶液中,能同时发生两个自身氧化还原反应,完全反应后,测得溶液中 NaClO 与 $NaClO_3$ 的物质的量之比是 4:1,则溶液中 NaCl 与 NaClO 的物质的量之比为　　(　　)

(A) 9:4　　(B) 5:1　　(C) 1:1　　(D) 11:2

9. 在对醋酸盐进行甲烷发酵研究时,曾做过如下同位素示踪实验:$CD_3COOH \xrightarrow{H_2O} CD_3H + CO_2$,在同样反应条件下,预测反应 $CH_3COOH \xrightarrow{D_2O}$的产物是　　(　　)

(A) $CH_4 + CO_2$　　(B) $CD_3H + CO_2$　　(C) $CH_3D + CO_2$　　(D) $CH_2D_2 + CO_2$

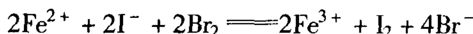
10. 由钾和氧组成的某种离子晶体中,阳离子与阴离子的质量比为 13:8,其中阴离子有过

氧离子 O_2^{2-} 和超氧离子 O_2^-。在此晶体中过氧离子与超氧离子的物质的量之比为　（　）

(A) 1∶1　　(B) 2∶1　　(C) 1∶2　　(D) 1∶3

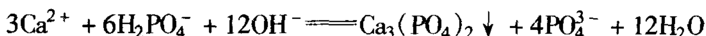
11. 下列离子方程式正确的是　（　）

(A) 相同物质的量浓度的 FeI_2 溶液与 Br_2 水溶液等体积混合



$2Fe^{2+} + 2I^- + 2Br_2 \xlongequal{} 2Fe^{3+} + I_2 + 4Br^-$

(B) 向 $Ca(H_2PO_4)_2$ 溶液中滴入过量的 NaOH 溶液

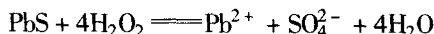


$3Ca^{2+} + 6H_2PO_4^- + 12OH^- \xlongequal{} Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4PO_4^{3-} + 12H_2O$

(C) 在 AgF 溶液中滴入盐酸

$Ag^+ + F^- + H^+ + Cl^- \xlongequal{} AgCl\downarrow + HF$

(D) 过氧化氢水溶液使油画发黑部分重新变白的离子方程式为



$PbS + 4H_2O_2 \xlongequal{} Pb^{2+} + SO_4^{2-} + 4H_2O$

12. 100 mL 0.1 mol/L 盐酸与 50 mL 0.2 mol/L 的氨水混合，所得溶液的下列关系式正确的是　（　）

(A) $c(Cl^-) > c(NH_4^+) > c(OH^-) > c(H^+)$

(B) $c(Cl^-) = c(NH_4^+) > c(OH^-) = c(H^+)$

(C) $c(H^+) + c(NH_4^+) = c(Cl^-)$

(D) $c(H^+) + c(Cl^-) = c(NH_4^+) + c(OH^-) + 2c(NH_3\cdot H_2O)$

13. 某密闭容器中放入一定量的 NO_2，发生反应 $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$，$\Delta H < 0$，在达平衡后，若分别单独改变下列条件，则重新达到平衡后，能使平衡混合气体平均相对分子质量减小的是　（　）

(A) 通入 N_2　　(B) 通入 NO_2　　(C) 通入 N_2O_4　　(D) 降低温度

14. A、B、C、D、E 是同周期的五种元素，A 和 B 的最高价氧化物对应水化物呈碱性，其碱性 B > A；C 和 D 的气态氢化物的水溶液呈酸性，其酸性 C > D；五种元素形成的简单离子中，E 的离子半径最小，则它们的原子序数由大到小的顺序是　（　）

(A) ECDAB　　(B) CDEAB　　(C) BADCE　　(D) BAEDC

15. 1993 年一位农民偶然发现他的一头小母牛食用腐败草料后，血液不会凝固。一位化学家由此得到启发，从腐败草料中提取出结构简式为（双香豆素结构式：两个4-羟基香豆素单元由 $-CH_2-$ 连接）的双香豆素。关于双香豆素的下列推论错误的是　（　）

(A) 有望将它发展制得一种抗凝血药

(B) 它无嗅并略具芳香味，因而可用来制备致命性出血型的杀鼠药

(C) 它可由化合物（4-羟基香豆素结构式）和甲醛（HCHO）通过缩合反应制得

(D) 它易溶于水、乙醇、乙醚等有机溶剂

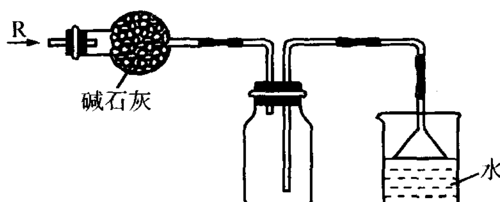
16. 在有机物分子中,若某个碳原子连接着四个不同的原子或原子团,这种碳原子称为“手性碳原子”,凡是有一个手性碳原子的物质一定具有光学活性。例如,有机化合物:$HCOOCH_2—CH(CH_2OH)—CHO$ 有光学活性,分别发生下列反应①与甲酸发生酯化反应,②与 NaOH 水溶液共热,③与银氨溶液作用,④在催化剂存在下与 H_2 作用后,生成的有机物无光学活性的是 ( )

(A) ①② (B) ②③ (C) ②④ (D) ③④

17. $CuCO_3$ 和 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 的混合物 34.6 g,可恰好完全溶解于 300 mL 2 mol/L 盐酸溶液中,加热分解等质量的这种混合物可得 CuO 的质量为 ( )

(A) 16.0 g (B) 24.0 g (C) 19.2 g (D) 30.6 g

18. 实验室可用下图所示装置干燥、收集某气体 R,并吸收多余的 R,则 R 是 ( )



(A) CH_4 (B) HCl (C) Cl_2 (D) NH_3

19. 下列画有横线的物质在反应中不能完全消耗的是 ( )

(A) 将含少量 CO_2 的<u>CO</u>气体通入盛有足量 Na_2O_2 的密闭容器中,并不断用电火花引燃

(B) 将 1 mol <u>Mg</u> 置于 10 L 空气(标准状况)中,使之在高温下反应

(C) 标准状况下,将 11.2 L H_2S 与 22.4 L <u>O_2</u> 混合点燃

(D) 在强光持续照射下,向过量的<u>$Ca(ClO)_2$</u>悬浊液中通入少量 CO_2

20. 室温下,乙烷、乙炔、丙烯和 H_2 的混合气体 32 mL(其中乙烷与丙烯的体积比为 5:1)与过量的氧气混合点燃后,恢复到原来的温度和压强,气体体积缩小了 72 mL,问原混合气体中丙烯的体积分数为 ( )

(A) 12.5% (B) 13.5% (C) 20% (D) 无法确定

三、填空题(本题共 28 分)

21. (2 分)将明矾放入河水、井水中搅拌,生成 $Al(OH)_3$ 载带悬浮物沉降使水澄清。若用蒸馏水代替河水,如上操作,未见沉降物,原因是________________。

22. (6 分)有一种模拟电化学方法处理废水的微型实验,其基本原理是在电解过程中使低价金属离子 M^{n+}(例如 Co^{2+})氧化为高价态的金属离子,然后以此高价态的金属离子作氧化剂把废水中的有机物氧化分解成 CO_2 而净化。该电化学净化法又称间接电化学氧化。其阳极反应式为:$M^{n+} - e^- \longrightarrow M^{(n+1)+}$。现按下图所示进行实验,试回答下列问题:

①井穴板穴孔内应盛放________溶液以便检验电解时产生的 CO_2 气体，现象是________________。

②写出电解过程中的电极反应式：

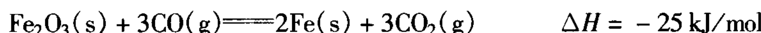
阳极：________________

阴极：________________

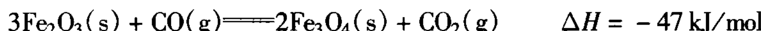
模拟有机废水的组成为：2 滴甲醇，1.0mol/L 硫酸 1mL,0.1mol/L 硫酸钴 4mL

③写出 $M^{(n+1)+}$ 氧化有机物（以甲醇为代表）的离子方程式________________

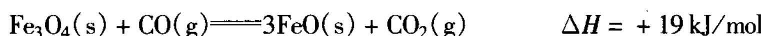
23．（3 分）已知下列热化学方程式：



$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) = 2Fe(s) + 3CO_2(g)$　　$\Delta H = -25\ kJ/mol$



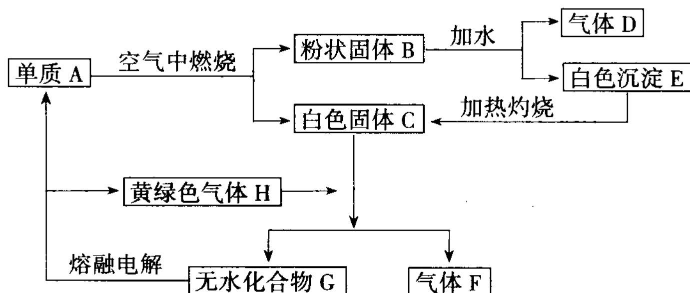
$3Fe_2O_3(s) + CO(g) = 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$　　$\Delta H = -47\ kJ/mol$



$Fe_3O_4(s) + CO(g) = 3FeO(s) + CO_2(g)$　　$\Delta H = +19\ kJ/mol$

写出 FeO(s)被 CO(g)还原成 Fe(s)和 CO_2(g)的热化学方程式________________

24．（8 分）用元素符号或化学式表示 A～H 各物质。



A________ B________ C________ D________ E________ F________ G________ H________

25．（9 分）自从 19 世纪开创近代化学领域以来，化学研究重要的目标是发现和研制特殊功能的新材料。碳化硅纤维是由聚二甲基硅烷在 400℃下加热，制备成碳原子和硅原子交替排列成一条长链的物质，然后该物质放在氮气气氛中在 1 200℃左右的温度下缓缓加热而形成的。该两步反应的化学方程式为：

①________________②________________。氮化硅材料是由硅烷与氨气在高温下反应而制备的，其化学方程式为③________________。

这两种晶体都属于④____________晶体，它们显著的特征为⑤____________和⑥____________。

四、实验题（本题共 16 分）

26．市售乙醛通常为 40%左右的乙醛溶液。久置的乙醛溶液会产生分层现象，上层为无色油状液体，下层为水溶液。据测定，上层物质为乙醛的加合物 $(C_2H_4O)_n$，它的沸点比水的沸点高，分子中无醛基。乙醛在溶液中易被氧化。为从变质的乙醛溶液中提

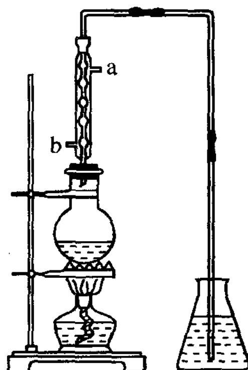
取乙醛(仍得到溶液),可利用如下反应原理:$(C_2H_4O)_n \xrightarrow{H^+} nC_2H_4O$。

(1) 先把混合物分离得到$(C_2H_4O)_n$:将混合物放入分液漏斗,分层清晰后,分离操作是________________

(2) 证明是否已有部分乙醛被氧化的实验操作和现象是________________

(3) 若将少量乙醛溶液滴入浓硫酸中,生成黑色物质。请用化学方程式表示这一过程:________________

(4) 提取乙醛的装置如右图,烧瓶中放的是$(C_2H_4O)_n$和6 mol/LH_2SO_4的混合液,锥形瓶中放蒸馏水。加热至混合液沸腾,$(C_2H_4O)_n$缓慢分解,生成的气体导入锥形瓶的水中。



①用冷凝管的目的是________,冷凝水的进口是______。(填"a"或"b")。

②锥形瓶内导管口出现的气泡从下上升到液面的过程中,体积越来越小,直到完全消失,这现象说明乙醇的何种物理性质? ________当观察到导管中的气流已很小时,必要的操作是________

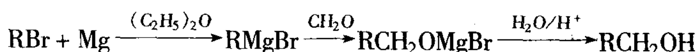
③若 $n=3$,则$(C_2H_4O)_n$的结构简式是:________________

五、有机题(本题共 17 分)

27. (6 分)当今常给糖尿病人使用的甜味剂是氨基酸组成的二肽,它比糖甜 200 倍,它的名称是天冬酰氨苯丙氨酸甲酯。天冬氨酸是 2 - 氨基丁二酸,请写出天冬氨酸、苯丙氨酸及甜味剂二肽的结构简式。

天冬氨酸________________苯丙氨酸________________

二肽________________________________

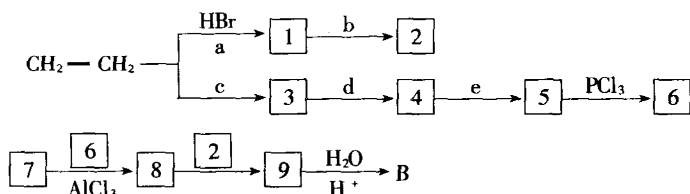
28. (11 分)已知①卤代烃 RX(或 —Br)可以和金属反应生成烃基金属有机化合物。后者又能与含羰基化合物反应生成醇:

$$RBr + Mg \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} RMgBr \xrightarrow{CH_2O} RCH_2OMgBr \xrightarrow{H_2O/H^+} RCH_2OH$$

②有机酸和 PCl_3 反应可以得到羧酸的衍生物酰卤:$R—C(=O)—OH \xrightarrow{PCl_3} R—C(=O)—Cl$

③苯在 $AlCl_3$ 催化下能与卤代烃作用生成烃基苯:$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{RCl} C_6H_5—R$

有机物 A、B 化学式均为 $C_{10}H_{14}O$,与钠反应放出氢气并均可经上述反应合成,但却又不能从羰基化合物直接加氢还原得到。A 与硫酸共热可得到 C 和 C′,而 B 得到 D 和 D′。C、D 分子中所有碳原子均可共处于同一平面上,而 C′和 D′却不可。合成 B 的路线如下:

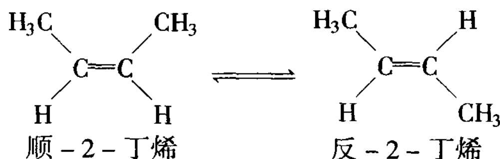


(1) 以上合成路线中物质 2 的结构简式是＿＿＿＿＿＿,物质 4 的结构简式是＿＿＿＿＿＿,物质 6 的结构简式是＿＿＿＿＿＿,物质 8 的结构简式是＿＿＿＿＿＿,物质 9 的结构简式是＿＿＿＿＿＿。

(2) A 的结构简式是＿＿＿＿＿＿,C 的结构简式是＿＿＿＿＿＿,D 的结构简式是＿＿＿＿＿＿。

六、计算题(本题共 15 分)

29. (5 分)已知 2－丁烯有顺、反两种异构体,前者能量比后者高(ΔG°),在某反应条件下它们处于平衡,其平衡常数 $K_平$ 如下:



$$K_平 = \frac{c(\text{反式})}{c(\text{顺式})} = 3.20$$

自由能差 ΔG°和平衡常数 $K_平$ 有如下关系

$\Delta G^\circ = -RT\ln K_平 = -2.303RT\log K_平$

式中 $R = 8.314\ \text{J/(K·mol)}$, $T = 298\ \text{K}$

(1) 求该平衡时顺、反式的摩尔系数(物质的量分数)。

(2) 求顺、反式的自由能差(请以 kJ/mol 表示)。

(答数请保留 3 位有效数字)。

30. (10 分)V mL、c mol/L $Fe_2(SO_4)_3$ 的硫酸溶液,恰好被 25.00 mL、0.100 0 mol/L 盐酸羟胺($NH_2OH·HCl$)还原成 $FeSO_4$。再将此溶液用 0.050 00 mol/L 的 $KMnO_4$ 溶液滴到 Fe^{2+} 全部转化成 Fe^{3+} 时,消耗 30.00 mL 上述 $KMnO_4$ 溶液。

(1) 写出用 $KMnO_4$ 溶液滴定时的离子方程式。

(2) 以计算结果写出盐酸羟胺与 $Fe_2(SO_4)_3$ 的硫酸溶液反应的化学方程式。

模拟试卷二

（时间:2 小时　满分:150 分）

H 1.008																	He 4.003
Li 6.941	Be 9.012					相对原子质量						B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 63.39	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc [98]	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
Cs 132.9	Ba 137.3	La - Lu	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po [210]	At [210]	Rn [222]
Fr [223]	Ra [226]	Ac - Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds								

一、选择题(每小题只有 1 个正确答案,各 3 分,共 30 分)

1. 美国“9·11”恐怖袭击事件给纽约带来了一场严重的环境灾难——石棉污染,使吸入石棉纤维者易患肺癌。已知石棉是硅酸盐矿物,某种石棉的化学式可表示为:$Ca_2Mg_XSi_YO_{22}(OH)_2$,X、Y 的值分别为　(　　)

(A) 8,3　(B) 5,8　(C) 3,8　(D) 5,5

2. 若某共价化合物分子中只含有 C、N、H 三种元素,且以 n(C)、n(N)分别表示 C、N 的原子数目,则 H 原子数目最多等于　(　　)

(A) $2n(C)+2+n(N)$　(B) $2n(C)+2+2n(N)$

(C) $3n(C)+2$　(D) $2n(C)+2n(N)+1$

3. 吸进人体内的 O_2 有 2%转化为氧化性极强的活性氧副产物,如$[:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:]^-$或$:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:H$ 等,这些活性氧能加速人体衰老,被称为“夺命杀手”。我国科学家尝试用含硒化合物 Na_2SeO_3 消除人体内的活性氧,在消除活性氧时,Na_2SeO_3 的作用是　(　　)

(A) 还原剂　(B) 氧化剂

(C) 既是氧化剂,又是还原剂　(D) 以上均不是

4. 下列事实不能用勒沙特列原理解释的是　(　　)

(A) 开启啤酒瓶后,瓶中马上泛起大量泡沫

(B) 钢铁在潮湿的空气中容易生锈

(C) 实验室中常用排饱和食盐水的方法收集氯气

(D) 工业上生产硫酸的过程中使用过量的空气以提高二氧化硫的利用率

5. 取等体积 0.05 mol/L 的 $Ba(OH)_2$ 溶液,分别装入标有①②③④编号的 4 个锥形瓶中,将①加水稀释到原体积的 2 倍,在②③中分别通入少量的 CO_2;④作对照,分别在①②中滴加酚酞做指示剂;在③④中滴加甲基橙做指示剂,用 HCl 溶液分别滴定上述 4 种溶液,所消耗 HCl 溶液的体积(实验允许误差范围内)是　(　　)

(A) ②<③=①=④　　(B) ①=②=③=④

(C) ①<②<③<④　　(D) ②<③<①<④

6. 下列关于工业生产的叙述：

①炼钢后期向钢水中加入适量的铝或锰铁，是为了除尽钢水里的碳、硅等杂质

②石油工业中采用催化裂化的方法，可以有效地提高乙烯的产量

③生产水泥的后期要在熟料中加入适量的石膏，是为了调节水泥的硬化速率

④硫酸生产的后期用98.3%的硫酸吸收SO_3，是为了更好地吸收SO_3

其中正确的是 (　　)

(A) ①④　　(B) ③④　　(C) ②③　　(D) ②④

7. 市售"家用消毒液发生器"是以精盐和自来水为原料，通电时发生器内的电极板上产生大量气泡(同时使产生的气体充分与电解液接触)所制得的混合液具有强烈的杀菌能力，且不对人体造成伤害，该发生器制消毒液所涉及的化学反应有 (　　)

①$2NaCl + 2H_2O \xlongequal{电解} 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$　②$Cl_2 + 2NaOH \xlongequal{} NaCl + NaClO + H_2O$

③$H_2 + Cl_2 \xlongequal{} 2HCl$　④$Cl_2 + H_2O \xlongequal{} HCl + HClO$　⑤$2HClO \xlongequal{} 2HCl + O_2\uparrow$

(A) ①②④　　(B) ①②⑤　　(C) ②③④　　(D) ③④⑤

8. 铝在人体中积累可使人慢性中毒，1989年世界卫生组织正式将铝确定为"食品污染之一"而加以控制。铝在下列场合须加以控制的是 (　　)

①制铝锭　②制易拉罐　③制电线电缆　④制牙膏皮　⑤用明矾净水　⑥制炊具

⑦用明矾和小苏打做食物膨化剂　⑧用$Al(OH)_3$制成胃药　⑨制防锈油漆

(A) ①②④⑤⑥⑦　　(B) ②⑤⑥⑦⑧⑨

(C) ②④⑤⑥⑦⑧　　(D) ③④⑤⑥⑦⑧

9. 生活中的一些问题常涉及到化学知识，下列叙述中正确的是 (　　)

①使用明矾可软化硬水；

②硫酸钡难溶于水和酸，可做X光透视肠胃的药剂；

③铁制品在干燥的空气中容易生锈；

④医疗中消毒用的是体积分数为75%的酒精；

⑤棉花、蚕丝和人造毛的主要成分都是纤维素；

⑥福尔马林是混合物，可用来制作生物标本；

⑦加酶洗衣粉是在洗衣粉中加入能使蛋白质水解的碱性蛋白质，为了不降低它的活性，洗衣服时水的温度越高效果越好；

⑧糯米中的淀粉一经发生水解反应，就酿造成酒；

⑨冬季为防止皮肤皲裂，可使用30%左右的甘油护肤，由于甘油具有吸湿性，所以能保护皮肤滋润；

⑩苯酚具有杀菌消毒作用，药皂中常常掺加少量苯酚，所以我们将苯酚直接涂抹在皮肤上可起消毒作用。

(A) ①②③⑩　　(B) ④⑤⑥⑧　　(C) ①③⑤⑦　　(D) ②④⑥⑨

10. 水的硬度的表示方法是将水中的Ca^{2+}和Mg^{2+}都看成是Ca^{2+}并折算成CaO的质量，

1 L水中含有 10 mg CaO 为 1°。某天然水的硬度由 $MgSO_4$ 和 $CaCl_2$ 形成，测得 10 kg 该天然水中含 1.714 g $MgSO_4$(120 g/mol)，含 1.518 g $CaCl_2$(111 g/mol)，此天然水的硬度大约是 ( )

(A) 12° (B) 16° (C) 20° (D) 25°

二、选择题(每小题只有 1～2 个正确答案，各 4 分，共 40 分)

11. 白酒、食醋、蔗糖、淀粉等均为家庭厨房中常用的物质，利用这些物质能完成的实验是 ( )

(A) 检验自来水中是否含氯离子 (B) 鉴别食盐和小苏打

(C) 蛋壳能否溶于酸 (D) 白酒中是否含甲醇

12. 某溶液中含有 HCO_3^-、SO_3^{2-}、CO_3^{2-}、CH_3COO^- 等 4 种阴离子。向其中加入足量的 Na_2O_2 固体后，溶液中离子浓度基本保持不变的是(假设溶液体积无变化) ( )

(A) CH_3COO^- (B) SO_3^{2-} (C) CO_3^{2-} (D) HCO_3^-

13. 下列变化规律中正确的是 ( )

(A) PH_3, H_2S, HCl 的热稳定性由弱到强

(B) 物质的量浓度均为 0.1 mol/L 的醋酸、盐酸、硫酸各 10 mL 分别与 100 mL 0.1 mol/L 的 $Na_2S_2O_3$ 溶液反应，反应速度由大到小

(C) 戊烷、2－甲基丁烷、2,2－二甲基丙烷的熔点由低到高

(D) 物质的量浓度相等的 NaCl、$MgCl_2$、$AlCl_3$ 三种溶液的 pH 由大到小

14. 已知碳酸中 $c(CO_3^{2-})$ 比偏铝酸中 $c(AlO_2^-)$ 大得多，则下列推论中正确的是 ( )

(A) 通入适量 CO_2 于 AlO_2^- 溶液中，有 CO_3^{2-} 生成

(B) 含 CO_3^{2-} 的溶液容易使 $Al(OH)_3$ 溶解变成 AlO_2^- 或 $[Al(OH)_4]^-$

(C) HCO_3^- 只能与 Al^{3+} 反应而不能和 AlO_2^- 反应

(D) NH_4^+、AlO_2^- 和 HCO_3^- 不能大量共存于同一溶液中

15. 下面关于晶体的叙述中，错误的是 ( )

(A) 金刚石为网状结构，由共价键形成的碳原子环中，最小环上有 6 个碳原子

(B) 氯化钠晶体中，每个 Na^+ 周围距离相等的 Na^+ 共有 6 个

(C) 氯化铯晶体中，每个 Cs^+ 周围紧邻 8 个 Cl^-

(D) 干冰晶体中，每个 CO_2 分子周围紧邻 12 个 CO_2 分子

16. 在 t_1℃时反应 $2A(g) \rightleftharpoons B(g) + Q$ 达到平衡，混合气体的平均相对分子质量为 M_1，设 t_2℃时反应平衡后混合气体的平均相对分子质量为 M_2，则温度从 t_1℃升高到 t_2℃时，下列说法正确的是 ( )

(A) 若 $M_1 > M_2$，平衡右移，$Q < 0$ (B) 若 $M_1 < M_2$，平衡左移，$Q < 0$

(C) 若 $M_1 > M_2$，平衡左移，$Q > 0$ (D) 若 $M_1 < M_2$，平衡右移，$Q > 0$

17. 已知反应 $BeCl_2 + Na_2BeO_2 + 2H_2O = 2NaCl + 2Be(OH)_2\downarrow$ 能进行完全。以下推断中正确的是 ( )

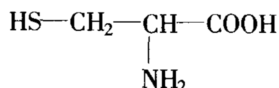
(A) $BeCl_2$ 溶液 pH < 7，将其蒸干、灼烧后可得残留物 $BeCl_2$

(B) Na_2BeO_2 溶液 pH > 7,将其蒸干、灼烧后可得残留物 Na_2BeO_2

(C) $Be(OH)_2$ 既能溶于盐酸,又能溶于 NaOH 溶液

(D) $BeCl_2$ 水溶液的导电性强,$BeCl_2$ 一定是离子晶体

18. 据最近的美国《农业研究》杂志报道,美国的科学家发现半胱氨酸能增强艾滋病毒感染者的免疫力,对控制艾滋病毒的蔓延有奇效。已知半胱氨酸的结构简式:



则下列说法错误的是　(　　)

(A) 半胱氨酸是一种两性物质

(B) 两分子半胱氨酸,脱水形成的二肽结构简式为:

$$HS-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-S-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$$

(C) $HS-CH_2-CH_2-COONH_4$ 可与 NaOH 溶液反应放出一种碱性气体

(D) 半胱氨酸同于 α - 氨基酸

19. 下列离子方程式正确的是　(　　)

(A) 少量二氧化硫通入漂白粉溶液中:

$Ca^{2+} + 2ClO^- + SO_2 + H_2O = CaSO_3\downarrow + 2HClO$

(B) 把过量碳酸氢钠溶液加入到氢氧化钡溶液中:

$2HCO_3^- + Ba^{2+} + 2OH^- = BaCO_3\downarrow + CO_3^{2-} + 2H_2O$

(C) 在 NH_4HSO_4 溶液中滴入等物质的量的 NaOH 溶液:

$NH_4^+ + OH^- = NH_3\cdot H_2O$

(D) 等体积、等物质的量浓度的明矾溶液和 $Ba(OH)_2$ 溶液混合:

$3Ba^{2+} + 6OH^- + 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} = 2Al(OH)_3\downarrow + 3BaSO_4\downarrow$

20. 2002 年诺贝尔化学奖的一半授予了美国科学家约翰·芬恩、日本科学家田中耕一,表彰他们在"发明了对生物大分子进行确认和结构分析的方法"和"对生物大分子的质谱分析法"方面的贡献;另一半奖金授予了瑞士科学家库尔特·维特里希,以表彰他"发明了利用核磁共振技术测定溶液中生物大分子三维结构的方法。"下列关于 2002 年诺贝尔化学奖的问题叙述错误的是　(　　)

(A) 美国、日本和瑞士的三位科学家对生物大分子的研究给新药的开发带来了革命性变化,为更快地诊断出癌症带来了希望

(B) 他们的研究可以确认核糖核酸的结构

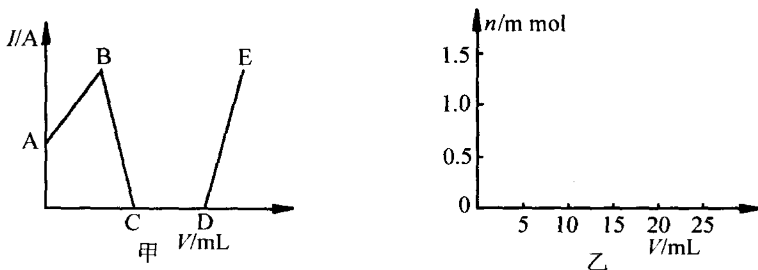
(C) 他们的研究可以确认蛋白质结构并制作溶液中蛋白质分子的三维图像

(D) 他们的研究方向是针对于像人体内 NaCl、葡萄糖等的结构

三、(本题共 7 小题,共 80 分)

21. (10 分)在做导电实验时,将 0.1 mol/L $Ba(OH)_2$ 溶液不断滴入到 10 mL 0.1 mol/L H_3PO_4

溶液中,用电流计记录通过电流强度 I(A)的大小与加入 $Ba(OH)_2$ 溶液体积 V(mL)的关系如甲图所示。

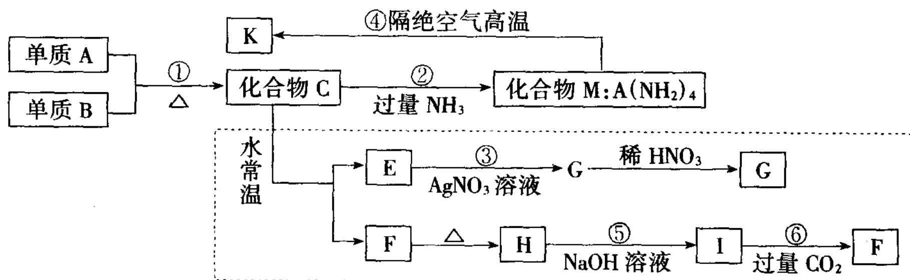


(1) 试用化学方程式表示甲图中的曲线变化。

(2) 计算 B、C、D 点处滴入 $Ba(OH)_2$ 溶液的体积分别是____________。

(3) 在乙图中坐标上画出表示 0.1 mol/L $Ba(OH)_2$ 溶液的用量 V(mL)与生成的沉淀的量 n(mol)的函数关系曲线。

22. (10 分)材料科学是近年来与化学有关的科学研究的热点。某新型无机非金属材料 K 由两种非金属元素组成,它是一种超硬物质,具有耐磨、耐腐蚀、抗冷热冲击、抗氧化的特性。它是以中学化学中常见物质为原料来生产的,图中虚线框外为其生产的过程;虚线框内的其他转化是为探究 C 的组成而设的,G、F、H 均为难溶于水的白色固体;图中 C、M、K 均含 A 元素,其余物质均为中学化学中常见物质。请回答下列问题:



(1) K 的化学式是____________,所属的晶体类型可能是____________。

(2) 写出指定物质的化学式:C ____________,F ____________。

(3) 写出图中下列序号的离子方程式:

反应③____________;反应⑤____________。

(4) 写出反应④的化学方程式:____________。

23. (11 分)饮用水质量是关系人类健康的重要问题。

(1) 氯气是最早用于饮用水消毒的物质,其消毒作用主要是氯气溶于水后生成了次氯酸,该反应的离子方程式为____________,多余的氯气可用绿矾吸收,反应的离子方程式为____________。

(2) 氯气用于自来水消毒除有异味外,近来发现能产生 500 多种有致癌、致畸作用的有机氯衍生物,如 $CHCl_3$、CCl_2H_2、CH_3Cl 等。写出 CH_4 与 Cl_2 反应生成 $CHCl_3$ 的化学方程式:

______________；______________；______________。

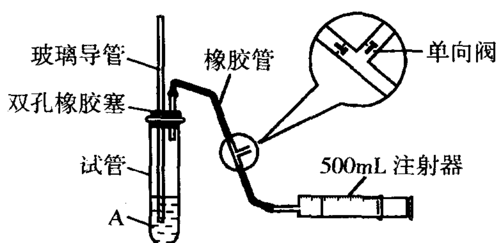
以上反应均属于________反应（填有机反应类型）。由此可知，每生成 1 mol $CHCl_3$，消耗 Cl_2 的物质的量________（填“大于”、“等于”或“小于”）3 mol。

（3）X 物质也可用于自来水消毒，既能提高消毒效率，又安全、无异味、无副作用，该物质在自然界中存在，对地球生物起保护伞作用。X 的化学式是____________。

（4）ClO_2 被称为“第四代”饮用水杀菌剂，因其高效、无污染而被广泛使用。我国北京永利科技有限公司已用电解法批量生产 ClO_2。其反应原理为：$4ClO_3^- + 4H^+ \xlongequal{电解} 4ClO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$，从反应原理看，应在酸性条件下进行，能否用盐酸调节溶液的酸性？

答：________（填“能”或“不能”），理由是____________________。

24．（11 分）SO_2 是大气污染物之一，为粗略地测定周围环境中 SO_2 的含量，某学生课外活动小组设计了如右图所示实验装置。



（1）检查该装置的气密性时，先在试管中装入适量的水（保证玻璃导管的下端浸没在水中），然后____________________（填写操作方法）时，将会看到________________（填写实验现象），则证明该装置的气密性良好。

（2）向试管中加入 0.000 5 mol/L 碘水 1.0 mL，用适量的蒸馏水稀释后再加入 2 ~ 3 滴淀粉溶液，配制成溶液 A。测定指定地点的空气中 SO_2 的含量时，推拉注射器的活塞反复抽气，A 溶液由________色变为________色时反应恰好完全进行，此时停止抽气。该反应的化学方程式为________________________。

（3）我国环境空气质量标准中对每次空气质量测定中 SO_2 的最高浓度限值如表 1 所示。

浓度限值/$mg\cdot m^{-3}$		
一级标准	二级标准	三级标准
0.15	0.50	0.70

该学生课外活动小组分成第一小组和第二小组，使用相同的实验装置和溶液 A。在同一地点、同时测量空气中 SO_2 的含量。当反应恰好完全进行时，记录抽气次数如下（假设每次抽气 500 mL）。请将表 2 填写完整（计算时保留 2 位有效数字）。

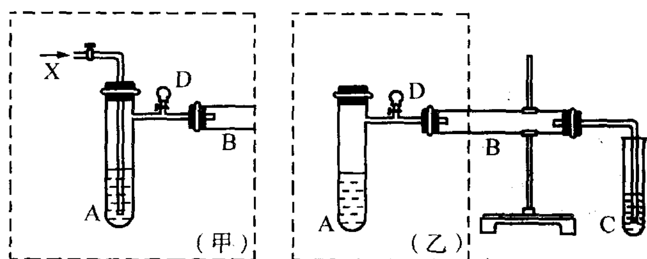
分组	第一小组	第二小组
抽气次数	100	120
SO_2 含量/$mg\cdot m^{-3}$		

判断该地点的空气中 SO_2 的含量属于________(填数字)级标准,________("第一"或"第二")小组的测定结果正确,另一小组实验结果产生较大偏差的原因是(两个小组所用装置和药品均无问题)________________________。

25. (16分)实验室可利用甲醇、空气和 Cu 制备甲醛,关于甲醇和甲醛的沸点和水溶性见下表。

	沸点/℃	水溶性
甲醇(CH_3OH)	65	与水混溶
甲醛(HCHO)	-21℃	与水混溶

下图是两个学生设计的实验装置,右边的反应装置相同,而左边的气体发生装置不同,分别如(甲)和(乙)所示,试回答:



(1) 若按甲装置进行实验,则通入 A 管的 X 是________,B 中反应的化学方程式为________________________。

(2) 若按乙装置进行实验,则 B 管中应装________,反应的化学方程式为________________________。

(3) C 中应装的试剂是________________。

(4) 在仪器组装完成后,加试剂前都必须要进行的操作是________________,添加药品后,如何检验装置的气密性?________________________。

(5) 两种装置中都需加热的仪器是________(填 A、B、C),加热的方式分别为________________,实验完成时,都应先停止对________(填 A、B、C)加热,再________________。实验完成时先打开 D 处气球的铁夹,再撤去酒精灯,打开铁夹的目的是________,简述工作原理________________________。

(6) 你认为用哪套装置较好________(填甲、乙),理由是________________。

26. (11分)去年9月底,国家质检总局查处了在食品中使用"吊白块"的七大案例。"吊白块"化学名称为甲醛次硫酸氢钠,违法者往食品中添加"吊白块"是为了漂白增色、防腐、增加米面制品的韧性及口感。但人食用"吊白块"后刺激肠道,引起过敏和食物中毒,容易致癌。已知"吊白块"是由甲醛和次硫酸氢钠(可表示成 $Na^+[OSOH^-]$)反应制得:

$$\underset{\text{H—C—H}}{\overset{\text{O}}{\|}} + NaHSO_2 \longrightarrow \underset{\text{OH}\quad\text{O}}{\text{CH}_2\text{—}\overset{}{\text{SONa}}}$$

回答下列问题:

(1) "吊白块"________(填"易"、"微"、"难")溶于水。

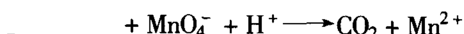
(2) 写出次硫酸氢根的电子式__________。

(3) 写出水溶液中次硫酸氢钠和 KOH 反应的离子方程式__________。

(4) 甲醛能使________变性凝固,所以可用其浓溶液保存动物标本和尸体。

(5) 甲醛是非常重要的合成原料。纯净的甲醛在[$F_3B \leftarrow O(CH_2CH_3)_2$]配位化合物的催化下,生成聚甲醛——一种优良的工程塑料,聚甲醛的结构简式为________________;俄国化学家布特列洛夫在 1861 年首次发现在弱碱作用下,6 个甲醛分子加聚得到己糖,则此己糖的化学式为__________。

(6) 已知:$C + H_2O \xrightarrow{高温}$某混合气体 M

其中 A 可还原新制的 $Cu(OH)_2$ 悬浊液,亦可与乙酸发生酯化反应;B 的相对分子质量是  的整数倍,自然界中常以盐的形式存在于多种植物的细胞膜中,B 可洗除衣物上的铁锈渍。

则:①A 的同分异构体有________、(填结构简式)________、________。

②A 催化加氢的化学方程式____________。

③B 可被酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化,在方框中填上 B 的结构简式并配平离子方程式(没有写出的物质请配平时补上)

________ $+ MnO_4^- + H^+ \longrightarrow CO_2 + Mn^{2+}$

27. (11 分)我国政府为消除碘缺乏病,强制推广食用加碘盐[在食盐中加一定量碘酸钾(KIO_3)]。

(1) 常温下碘酸钾较稳定,100℃以上发生分解。用加碘盐时,正确的方法是 (　　)

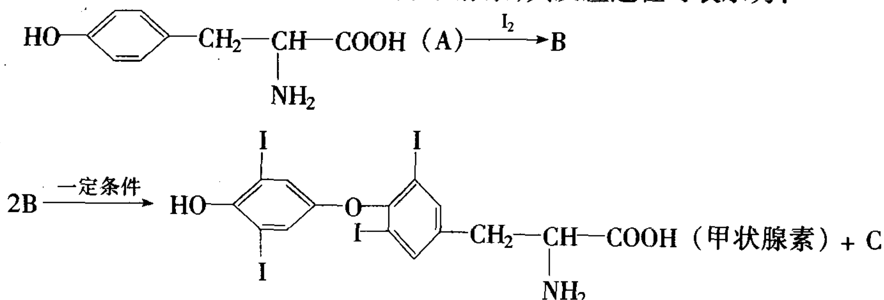
(A) 炒菜时,先在冒烟的油锅中放入加碘盐煸炒

(B) 用高压锅炖汤时,先在水中放入加碘盐

(C) 待菜肴烧熟后,才加入适量加碘盐调味

(2) 以石墨为电极,用 KI—KOH 溶液为电解液,在一定条件下进行电解,在阳极区生成 KIO_3,在阴极生成 H_2。该电解总反应的化学方程式为:____________。

(3) 人体摄入的碘在甲状腺内会形成甲状腺素,其反应过程可表示为:



①A 与 I_2 反应的化学方程式为____________________。

②产物 C 的结构简式为__________。

(4) 国家规定,每千克食盐中需含碘元素 20 ~ 40 mg。现称取 250 mg 某加碘盐样品,在酸性条件下用足量 KI 溶液将其中 IO_3^- 全部转化成 I_2($IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$),生成的 I_2 恰好能被 1.2×10^{-4} mol$Na_2S_2O_3$ 还原($2S_2O_3^{2-} + I_2 = 2I^- + S_4O_6^{2-}$)。试通过计算,判断该加碘盐是否合格。

模拟试卷三

1. 在室温下，某溶液中由水电离出来的 H^+ 和 OH^- 浓度的乘积为 1×10^{-24}，则在该溶液中一定不能大量存在的离子是 ( )

   (A) $S_2O_3^{2-}$ (B) NO_3^- (C) HCO_3^- (D) NH_4^+

2. 当铜与 2 mol/L 硝酸溶液反应时，如果反应过程中 H^+ 的浓度减少了 $(0.8+4a)$ mol/L，则溶液中 NO_3^- 的浓度同时减少了 ( )

   (A) $(0.8+4a)$ mol/L (B) $(0.6+4a)$ mol/L

   (C) $(0.4+a)$ mol/L (D) $(0.2+a)$ mol/L

3. 电解 84.7 mL、质量分数为 16% 的氢氧化钠溶液（密度 1.18 g/cm³），过一段时间后，电解所得溶液中溶质的质量分数为 19.5%（用石墨作电极），这是因为 ( )

   (A) 溶质增加了 3.5 g (B) 有 1 mol 水被电解

   (C) 在阳极生成 2 g H_2 (D) 在阳极生成 16 g O_2

4. 三种黑色粉末组成的混合物，加入 100 mL14 mol/L 的硝酸中，加热反应后酸无剩余，得到蓝绿色溶液（只含两种盐）和混合气体（该混合气体中只含 3 种元素）。在所得溶液中加入 0.15 mol 还原铁粉恰好充分反应，溶液变为浅绿色，生成 6.4 g 红色沉淀。将生成的混合气体通过饱和碳酸氢钠溶液又收集到两种气体。此黑色粉末的组成为 ( )

   (A) 物质的量：FeS∶CuO∶Fe = 1∶1∶1 (B) 物质的量：C∶CuO∶Fe = 3∶2∶2

   (C) 质量：MnO_2∶CuO∶C = 5.5∶8∶1.2 (D) 质量：Fe∶C∶CuO = 7∶5∶3

5. 醛可以跟亚硫酸氢钠的饱和溶液发生加成反应，生成 α－羟基磺酸钠水溶液（$RCHO + NaHSO_3 \rightleftharpoons R—CH(OH)—SO_3Na$），此反应是可逆的，在通常情况下醛有 70% ~ 90% 的转化率。醛在强碱性条件下转化成醇和羧酸盐。若溴苯中混有杂质甲醛，欲除去此杂质，应采用的方法是 ( )

   (A) 用饱和的 $NaHSO_3$ 溶液处理，并过滤 (B) 用饱和的 $NaHSO_3$ 溶液处理，并分液

   (C) 用 NaOH 溶液处理，并过滤 (D) 用 NaOH 溶液处理，并蒸馏

6. 被誉为“太空金属”的钛在室温下不与水、稀硫酸、稀盐酸、硝酸发生作用，但易溶于氢氟酸，这是因为 ( )

   (A) 氢氟酸的酸性强 (B) 氢氟酸的氧化性强

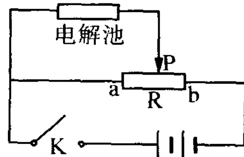
   (C) 钛离子和氟离子形成离子化合物 (D) 钛离子和氟离子形成可溶性的络离子

7. 给盛有少量硝酸汞的试管长时间加热，最后试管中 ( )

   (A) 无剩余物 (B) 留下少量白色硝酸汞

   (C) 留下银白色汞 (D) 留下红色氧化汞

8. 一学生设计了一个分压电路，并用来做电解实验，如右图。假设在实验过程中，电解液的导电性保持不变，那么当滑动变阻器从 a 向 b 滑动过程中，电解池中的化学反应速率 ( )



   (A) 逐渐变慢 (B) 不变

(C) 逐渐加快　　　　　　　　　　(D) 无法判断

9. 由两种黑色固体粉末组成的混合物质量为 w,在空气中灼烧时,发生剧烈燃烧,产物为黑色固体,冷却后称得质量也为 w,则原黑色固体的组成可能是 (　　)

(A) 由碳粉与二氧化锰按 32:55 的质量比混合而成

(B) 由碳粉与铁粉按 3:7 的质量比混合而成

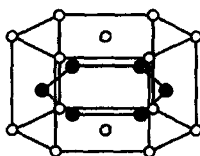
(C) 由碳粉与铁粉按 8:21 的质量比混合而成

(D) 由碳粉与铜粉按 1:4 的质量比混合而成

10. 下列各组物质的晶体中与其任意一个质点(原子或离子)存在直接的强烈相互作用的质点的数目表示正确的是 (　　)

(A) 晶体硅—4　(B) 水晶—4　(C) 食盐—6　(D) 碘晶体—2

11. 2001 年报道硼和镁形成的化合物刷新了金属化合物超导温度的最高记录。如图示意的是该化合物的晶体结构单元:镁原子间形成正六棱柱,且棱柱的上下底面还各有一个镁原子;6 个硼原子位于棱柱内。则该化合物的化学式可表示为 (　　)

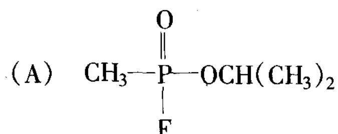


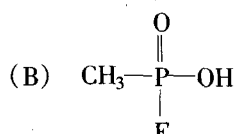
(A) MgB　(B) MgB_2　(C) Mg_2B　(D) Mg_3B_2

12. 彩电荧光屏中的蓝色荧光粉是掺有约 0.000 1% 氯化银的 ZnS 晶体。某学生对此晶体进行分析:如果要使 ZnS 溶解且保证氯化银溶解量尽可能少(25℃时,氯化银在水中溶解度为 1.84×10^{-4} g),所用试剂最适宜的是 (　　)

(A) 稀硫酸　(B) 盐酸　(C) 硝酸　(D) $AgNO_3$ 溶液

13. 1995 年 3 月 20 日,日本东京地铁发生了震惊世界的"沙林"毒气袭击事件,造成 12 人死亡,5 000 多人受伤。恐怖分子所用的"沙林"是剧毒神经毒气(其结构为下图中 A)。已知该毒气可由甲氟磷酸(下图中的 B)通过相应的反应制得,则下列对"沙林"的命名正确的是 (　　)

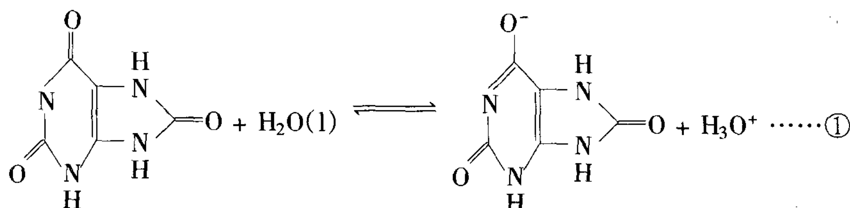




(A) 甲氟磷酸异丙醚　　　　(B) 甲氟磷酸异丙酯

(C) 甲基异丙基氟磷酸　　　(D) 甲氟异丙氧基磷酸

14. 痛风是以关节炎反复发作及产生肾结石为特征的一类疾病。关节炎的病因归结于在关节滑液中形成了尿酸钠晶体。反应式如下:



尿酸:Hur(水溶液)　　　　尿酸根离子 Ur^-(水溶液)

$Ur(aq) + Na^+ \rightleftharpoons NaUr(s)$ ……②

据临床观察和实验，头一次关节炎发作大都在脚趾和手指的关节处，而且在 37℃时，1 L 水中可溶解 8.0×10^{-3}mol 尿酸钠。下列说法正确的是　　(　　)

(A) 尿酸钠的溶解度为 2.445×10^{-3}g/100 g 水

(B) 尿酸钠的溶解度为 2.334×10^{-3}g/100 g 水

(C) 反应②是吸热反应

(D) 反应②是放热反应

15. 盐酸普鲁卡因是外科常用药，化学名：对 - 氨基苯甲酸 - β - 二乙胺基乙酯盐酸盐，结构式如下：$[H_2N—C_6H_4—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OCH_2CH_2\overset{+}{N}H(C_2H_5)_2]Cl^-$。下列说法不正确的是　　(　　)

(A) 盐酸普鲁卡因是由普鲁卡因与盐酸反应得到的

(B) 普鲁卡因的结构简式为 $H_2N—C_6H_4—COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$

(C) 普鲁卡因可用一种羧酸和一种醇反应得到

(D) 从化学知识看，盐酸普鲁卡因不能与盐酸反应

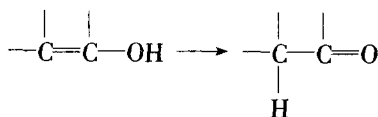
16. 纳米级 α - Fe 粉末具有超强的磁特性技术指标，是高密度磁记录介质、高效催化剂和微波吸收剂的理想原料。实验采用气相还原法制 α - Fe 纳米粉末，原料是高纯度 N_2(99.99%)，高纯度 H_2(99.99%)，$FeCl_2\cdot nH_2O$ 粉末(99.98%)。反应前，先将粉末放入管状反应器内进行脱水，真空干燥，然后高温蒸发，同时通入载气将原料送至高温反应区。在反应区中，原料气、还原气及保护气一并混合，α - Fe 粒子瞬间成核。成核后的粒子由真空泵迅速抽出，随载气到达粒子收集器，从而得到均匀、高纯、球状、单相的 α - Fe 纳米粒子。试回答下列问题：

(1) 写出上述主要反应的化学方程式。

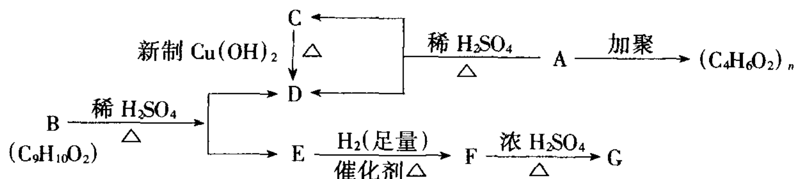
(2) 若反应物不进行脱水干燥，则新生成的铁可能会发生哪些反应(用化学方程式表示)？

(3) 若反应是在没有还原性保护气的空气中进行的，+ 2 价的铁能否存在？将发生怎样的反应？

17. 通常羟基与烯键碳原子相连接时，易发生下列转化：



现有如下图所示的转化关系。



已知：E 能溶于 NaOH 溶液中；F 转化为 G 时，产物只有一种结构，且使溴水褪色，请回

答下列问题。

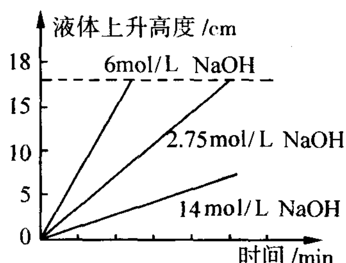
(1) 结构简式:A ______________;B ______________。

(2) 化学方程式:

C ⟶ D ________________________________;

F ⟶ G ________________________________。

18. 在 20 mm × 200 mm 规格的试管中用排气法充满 CO_2,然后将其倒立在不同浓度的 NaOH 溶液中观察液面上升至同一高度(如 18 cm)所需的时间,得到曲线如右图所示,曲线上的数据是 NaOH 溶液的物质的量浓度值。试回答:

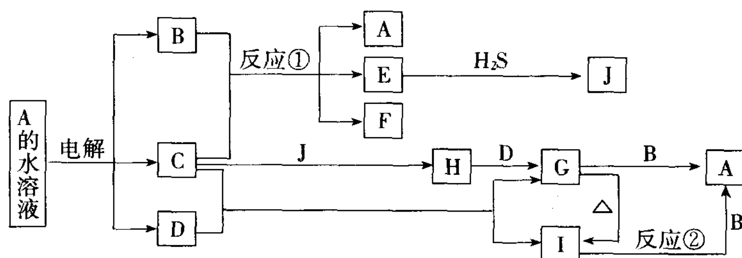


(1) 为什么 NaOH 溶液一般不会上升到顶而无气体残留?

(2) 用 2.75 mol/L NaOH 溶液不如 6 mol/L NaOH 溶液的液面上升快的主要原因是什么?

(3) 用 14 mol/L NaOH 溶液时,液面上升慢甚至停止的主要原因是什么?

19. 如下转化示意图中每个方框内的字母都表示一种物质(A 为 $CuSO_4$,有些反应条件没有注明)。



(1) 写出 B 和 H 的化学式:B ____________,H ____________。

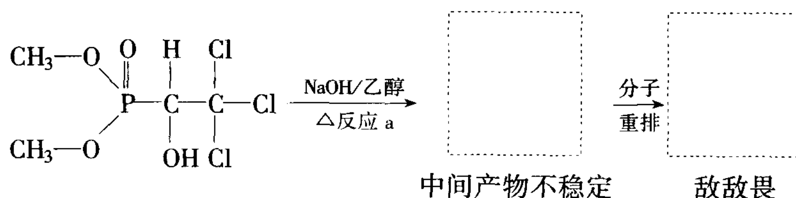
(2) 写出下列反应的化学方程式:

反应①________________________________。

反应②________________________________。

20. 农药敌敌畏的化学名称为:O,O-二甲基-(2,2-二氯乙烯基)磷酸酯。

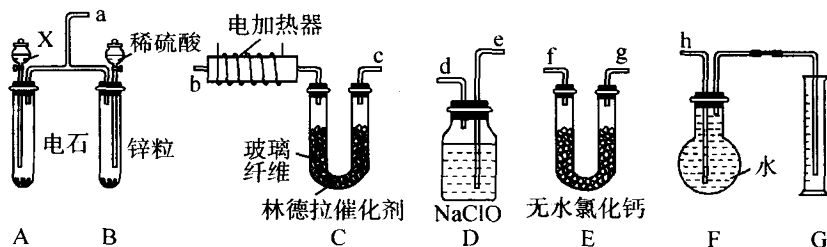
(1) 请完成下列反应:



(把有关有机物的结构简式填入虚框中,指出反应 a 的类型。)

(2) 乙炔加水生成乙醛和乙二醇脱去一分子水都能生成乙醛,写出有关的反应机理(写出包括中间反应步骤在内的各步反应式)。

21. 已知在常用催化剂(如铂、钯)的催化下,氢气和炔烃加成生成烷烃,难于得到烯烃,但使用活性较低的林德拉催化剂[Pd/(PdO、$CaCO_3$),其中钯附于碳酸钙及少量氧化铅上],可使炔烃的氢化停留在生成烯烃的阶段,而不再进一步氢化。现有一课外活动兴趣小组利用上述原理设计了一套由如图所示仪器组装而成的实验装置(铁架台未画出),拟由乙炔制得乙烯,并测定乙炔氢化的转化率。若用含 0.020 molCaC_2 的电石和 1.60 g 含杂质 18.7%的锌粒(杂质不与酸反应)分别与足量的 X 和稀硫酸反应,当反应完全后,假定在标准状况下测得 G 中收集到的水为 V mL。试回答有关问题。



(1) 所用装置的连接顺序是____________(填各接口的字母)。

(2) 写出 A、C 中所发生的两个反应的化学方程式(有机物写结构简式):

A ________________________________;

C ________________________________。

(3) D 的作用是____________,若将装置撤去,其后果是____________。

(4) 为减慢 A 中的反应速率,X 应选用________________,操作时还应采取的措施是________________。

(5) F 中留下的气体除含少许空气外,还有________________。G 所选用的量筒的容积较合理的是________________。

(A) 500 mL　　(B) 1 000 mL　　(C) 2 000 mL

(6) 若 $V = 672$ mL(导管内气体体积忽略不计),则乙炔氢化的转化率为____________。

(7) 工业上所用烯烃往往含有少量的炔烃,欲得高纯度烯烃,应采取的措施是________________________。

22. 某试剂厂生产的化学试剂 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$,国家规定其二级品含量不低于 99.0%,三级品含量不低于 98.0%。现称取 0.500 g 样品溶于水,向所得溶液中加入少量盐酸使之酸化,并加入适量的 KI 溶液充分反应($2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$),最后用 0.100 mol/L 的 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定,$Na_2S_2O_3$ 与 I_2 反应的化学方程式为:$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$。滴定达到终点时用去 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液 18.17 mL。试通过计算说明此样品属于哪一级产品。

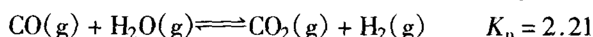
23. 化合物 A 是具有腐蚀性的挥发性红色液体。称取 665 mg 化合物 A 使之溶于水中,溶液具有明显的酸性,此溶液约需 6 mmol 的 $Ba(OH)_2$ 才能中和,同时溶液中产生沉淀 B。过滤出沉淀,洗涤后用稀 $HClO_4$ 处理,沉淀 B 转化为一橙红色溶液 C,与此同时又产生一白色新沉淀 D。加入过量的 KI 后,用 $S_2O_3^{2-}$ 滴定所生成的 I_3^- 离子,耗去

$S_2O_3^{2-}$ 9.0 mmol,终点时生成一绿色溶液,经中和可产生翠绿色沉淀 E。过滤后使 E 溶于过量的 NaOH 溶液中,形成了溶液 F,再与 H_2O_2 共沸,变成黄色溶液 G,酸化后进一步变成橙红色溶液 H。向 H 中加入少许 H_2O_2,有蓝色 I 生成,静置时 I 又变成 J 并放出气体 K。

试确定 A 至 K 为何物,并写出相应的化学方程式。

24. 甲烷和水蒸气以 1∶5 混合,在 600℃、101.325 kPa 下,通过催化剂发生如下两个反应(反应后,温度和压强保持不变)。

$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$　　$K_p = 0.574$



$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$　　$K_p = 2.21$

设甲烷的转化率为 91.2%,试求反应达到平衡时各组分气体的分压。

25. 暗绿色的化合物 $Co(NH_3)_3(H_2O)Br_3$ 溶在水中得到深绿色的溶液,静止后变成红色的溶液。溶液的摩尔电导随静止时间的增加而增加(如下表)。

	摩尔电导
新制备的溶液(绿色)	151.0
第一次测量后 5 min	288.0
第一次测量后 10 min	325.0
第一次测量后 15 min	340.7
第一次测量后 20 min	347.8
第一次测量后 40 min	363.5

另外还观察到每摩尔的暗绿色的化合物 $Co(NH_3)_3(H_2O)Br_3$ 与 $AgNO_3$ 溶液反应有 1 mol 溴化银的沉淀生成。根据以上所述,试回答下列问题:

(1) 绿色的化合物最可能的结构是什么?给出所有可能的异构体的结构(指出哪些是旋光异构体)和它们的磁性。

(2) 红色溶液中化合物最可能的结构是怎样的?给出所有可能的异构体的结构(指出哪些是旋光异构体)。

26. 在稀硫酸溶液里加入 1.000 g 物质 A,充分反应后生成一种绿色物质 B 的溶液和无色气体 C,在 B、C 中含有同种元素。已知 0.386 g 气体 C 在 1.01×10^5 Pa 和 27℃时的体积为 0.280 L。将物质 B 的溶液定容至 100.0 mL,进行下列实验:

(1) 取定容后溶液 50.00 mL,蒸发结晶析出 1.582 g 浅绿色含结晶水的晶体 D。取少许 D 溶于水,加入双氧水后溶液由浅绿色变为棕黄色,再加入几滴硫氰化钾溶液,又变为血红色溶液。

(2) 另取 50.00 mL 溶液,用物质的量浓度为 0.050 0 mol/L 的 $KMnO_4$ 溶液滴定,耗用 22.75 mL 到达终点。

试由此确定物质 A 的化学式,并用上述实验数据加以证明。

模拟试卷四

一、选择题

1．在同温同压下取3个体积相等的a、b、c烧瓶，分别依次充满干燥纯净的NH_3、干燥的NO_2(不考虑NO_2的双聚)和干燥但混有少量N_2的HCl气体。将3只烧瓶分别倒扣在足量的水中，充分溶解后，塞住瓶口取出正放。烧瓶内溶液物质的量浓度大小关系正确的是（　）

(A) a > b > c　　(B) a = b = c

(C) a > b 但无法判断 c　　(D) 均无法判断

2．在进行中和滴定实验时，为了消除偶然误差应该做（　）

(A) 对照实验　(B) 空白实验　(C) 仪器校正实验　(D) 平行实验

3．在一固定容积的密闭容器中充入1 mol NO_2，一定温度下建立如下平衡：$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$，此时$NO_2$的转化率为$x\%$。若再充入1 mol NO_2，在温度不变的情况下，达到新的平衡时，测得NO_2的转化率为$y\%$，则x、y的大小关系正确的是（　）

(A) $x > y$　(B) $x < y$　(C) $x = y$　(D) 不能确定

4．在铝板上滴上数滴$Hg(NO_3)_2$溶液，片刻后用清水冲洗并用滤纸吸干，数分数后在接触过$Hg(NO_3)_2$溶液的部位长出了须状固体，该固体是（　）

(A) Al　(B) Al_2O_3　(C) Hg　(D) HgO

5．2000年诺贝尔化学奖授予两位美国科学家和一位日本科学家，以表彰他们有关导电聚合物的发现，高分子聚合物要能导电，其内部的碳原子之间必须交替地以单键和双键结合，同时还必须掺杂处理。下列物质可作为导电聚合物的单体的是（　）

(A) 乙烯　　(B) 乙炔

(C) 1,3-丁二烯　　(D) 2-甲基-1,3-丁二烯

6．“熵”可被定义为“混乱度”，它的符号是“S”。过程的混乱度增加，即$\Delta S > 0$。下列变化中，$\Delta S < 0$的是（　）

(A) $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$

(B) $2NO_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2O_2(g)$

(C) $2IBr(g) \longrightarrow I_2(s) + Br_2(l)$

(D) $(NH_4)_2CO_3(s) \longrightarrow 2NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(g)$

7．一定量混合气体在密闭容器中发生如下反应：$xA(g) + yB(g) \rightleftharpoons zC(g)$达到平衡后，测得A气体物质的量浓度为0.5 mol/L，恒温下将容器体积扩大1倍，反应重新达到平衡，测得A在新平衡时物质的量浓度为0.225 mol/L，下列叙述中正确的是（　）

(A) $x + y > z$　　(B) 平衡向右移动

(C) B的转化率提高　　(D) C的体积百分含量降低

8．含氧酸可用通式$XO_m(OH)_n$来表示。例如：X是S，$m = 2$，$n = 2$，则该式表示的是H_2SO_4。一般而言，该式中m大的是强酸，m小的是弱酸。下列各含氧酸中酸性最强

的是 (　　)

(A) $HClO_3$　　(B) H_5IO_6　　(C) $HMnO_4$　　(D) H_4XeO_6

9. pH 相同的盐酸和醋酸溶液分别与锌反应,若最后锌都已经全部反应完,且放出的气体一样多,则下列判断正确的是 (　　)

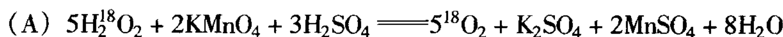
(A) 开始时反应速率:盐酸大于醋酸

(B) 整个反应过程中的化学反应平均速率:醋酸大于盐酸

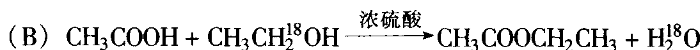
(C) 反应所需要的时间:醋酸大于盐酸

(D) 参加反应的锌质量:盐酸大于醋酸

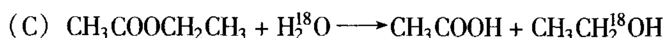
10. 化学上用"示踪原子法"来判断反应的历程,下列用"示踪原子法"表示的化学方程式正确的是 (　　)



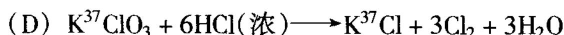
(A) $5H_2^{18}O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5^{18}O_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$



(B) $CH_3COOH + CH_3CH_2^{18}OH \xrightarrow{浓硫酸} CH_3COOCH_2CH_3 + H_2^{18}O$



(C) $CH_3COOCH_2CH_3 + H_2^{18}O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3CH_2^{18}OH$



(D) $K^{37}ClO_3 + 6HCl(浓) \longrightarrow K^{37}Cl + 3Cl_2 + 3H_2O$

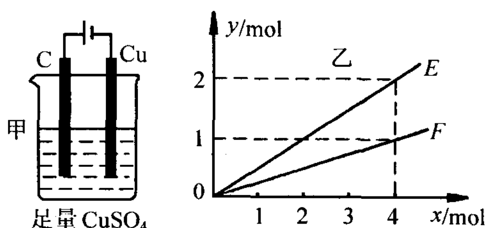
11. 某白色固体可能由①NH_4Cl　②$AlCl_3$　③NaCl　④$AgNO_3$　⑤KOH 中的一种或几种组成,此固体投入水中得澄清溶液,该溶液能使酚酞变红色,若向溶液中加入稀硝酸至过量,有白色沉淀生成,则原固体一定含有 (　　)

(A) 不存在②　　(B) 至少有①④⑤　(C) 至少有②⑤　　(D) 无法判断有无③

12. 一定条件下,在一密闭容器中通入一定量 SO_2 和 O_2 的混合气,发生如下反应:$2SO_2(g) + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3(g) + Q(Q>0)$。反应达到平衡后 SO_2、O_2 和 SO_3 的物质的量之比为 3:4:6,保持其他条件不变,降低温度后达到新的平衡时,O_2 和 SO_3 的物质的量分别是 1.1 mol和 2.0 mol,此时容器内 SO_2 的物质的量应是 (　　)

(A) 0.7 mol　　(B) 0.9 mol　　(C) 1.1 mol　　(D) 1.3 mol

13. 按图甲装置进行实验,图乙中横坐标 x 表示通过电极的电子的物质的量。下列叙述不正确的是 (　　)



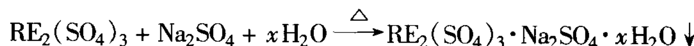
(A) E 表示反应生成 Cu 的物质的量

(B) E 表示反应消耗 H_2O 的物质的量

(C) F 表示反应生成 H_2SO_4 的物质的量

(D) F 表示反应生成 O_2 的物质的量

14. 我国拥有世界上最大的稀土矿,品位高,以 RE 表示稀土元素,向 RE 的硫酸盐溶液中加入粉状硫酸钠使稀土转化为沉淀。化学方程式为:



$RE_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + xH_2O \xrightarrow{\triangle} RE_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot xH_2O \downarrow$

下列有关叙述正确的是 (　　)

(A) 发生的沉淀反应是复分解反应　　(B) 反应生成的沉淀物属于复盐

(C) 该反应一定在强碱溶液中进行　　(D) 产生沉淀的变化属于物理变化

15. 已知四种短周期元素 A、B、C、D,原子序数依次增大。A、B 为非金属元素,C、D 为金属

元素，且它们的离子都具有相同的电子层结构。则下列说法中正确的是　(　　)

(A) 原子半径：D > C > A > B　(B) 离子半径：A > B > C > D

(C) 单质还原性：C > D　(D) 单质的摩尔质量：D > C > B > A

16. 国家检测部门对配制酱油进行检测时发现，部分酱油中 3 - 氯 - 1,2 丙二醇(CH_2Cl—CHCO—CH_2OH)含量严重超标。3 - 氯 - 1,2 丙二醇和 1,3 - 二氯 - 2 - 丙醇统称为"氯丙醇"，都是致癌物质。根据上述信息，请推断 1,3 - 二氯 - 2 - 丙醇的结构简式是　(　　)

(A) CH_2OH—CHCl—CH_2OH　(B) CH_2Cl—CHOH—CH_2Cl

(C) CH_2OH—CHOH—CH_2Cl　(D) CH_2Cl—CHCl—CH_2OH

17. 1999 年诺贝尔化学奖授予美国加州理工学院教授艾哈迈德·泽给尔，以表彰他用飞秒激光技术研究了氰化碘(ICN)的分解反应：$ICN \longrightarrow I^+ + CN^-$，发现该反应可在 200 飞秒内完成。已知$(CN)_2$ 和卤素的性质相似。以下有关 ICN 的叙述正确的是　(　　)

(A) ICN 不能和 NaOH 溶液作用　(B) ICN 是一种共价化合物

(C) ICN 可以与 NaI 作用生成单质碘　(D) ICN 的晶体是离子晶体

18. 最近报道：用含 H 的固体物质作固体电解质，在常压下用氦气(He)稀释的 N_2 和 H_2 分别通入到 570℃的电解池中合成氨，转化率可高达 78℃。该方法阳极的电极反应式是：$H_2 - 2e^- \longrightarrow 2H^+$，则阴极的反应式为　(　　)

(A) $He + 6e^- \longrightarrow He^{6-}$　(B) $N_2 + 6e \longrightarrow 2N^{3-}$

(C) $N_2 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow 2NH_3$　(D) $N_2 + 3H_2 \xrightarrow{570℃} 2NH_3$

19. 目前工业处理污水发明了一种先进方法：在酸性污水中加些食盐，用铝做阳极，铁作阴极，通直流电一段时间后，污水表面形成一层泡沫浮渣，池底积聚一层沉淀物，中间层的水变得相对澄清。关于此法下列说法中错误的是　(　　)

(A) 阴极附近的水层 pH 降低

(B) 阴极发生的反应是：$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

(C) 阳极发生的反应是：$Al - 3e^- \longrightarrow Al^{3+}$

(D) 阳极下面的积聚物中有铝元素

20. 设计出使汽油燃烧直接产生电流的燃料电池是新世纪最富有挑战性的课题之一。最近有人制造出一种燃料电池：一个电极通入空气(O_2)，另一个电极通入汽油(以丁烷为代表)蒸气，电池的电解质是一种能传导 O^{2-} 的特殊物质。以下说法错误的是　(　　)

(A) 负极反应：$C_4H_{10} + 13O^{2-} - 26e^- \longrightarrow 4CO_2 + 5H_2O$

(B) 电解质里 O^{2-} 由负极流向正极

(C) 正极反应：$O_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O$

(D) 燃料电池能提高燃料的能量利用率

21. 近年来科学家们发现由 100 个碳原子构成具有完美对称性的 C_{100}原子团，每个碳原子仍可形成 4 个化学键，最内部是由 20 个碳原子构成的正 12 面体，外层的 60 个碳原子形成 12 个分立的正五边形，处于中间层次的碳将内外层碳原子连接在一起，当它与

氢和氟形成分子时,其分子式应为 (　　)

(A) $C_{100}H_{60}$和$C_{100}F_{60}$　　(B) $C_{100}H_{20}$和$C_{100}F_{20}$

(C) $C_{100}H_{12}$和$C_{100}F_{12}$　　(D) $C_{100}H_{40}$和$C_{100}F_{40}$

22. 取铝土矿粉末100 g加足量盐酸溶解,滤出10 g不溶物。在溶液中不断滴加同一浓度的NaOH溶液,边滴边搅拌,当碱液滴至20 mL时,开始出现一种白色胶状沉淀(设无其他沉淀),滴至50 mL时,沉淀增至5 g。继续加此碱液,沉淀增多后减少,当滴至100 mL时,白色沉淀正好完全消失,此铝土矿中铝元素的质量分数为 (　　)

(A) 5.19%　　(B) 6.92%　　(C) 3.85%　　(D) 3.46%

23. 已知在pH为4~5的环境中,Cu^{2+}、Fe^{2+}几乎不水解,而Fe^{3+}几乎完全水解。工业上制$CuCl_2$是将浓盐酸用蒸汽加热到80℃左右,再慢慢加入粗氧化铜(含少量杂质FeO),充分搅拌使之溶解。欲除去溶液中的杂质离子,下述方法中可行的是 (　　)

(A) 加入纯Cu将Fe^{2+}还原为Fe

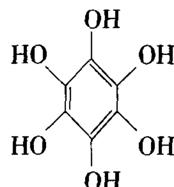
(B) 向溶液中通入H_2S使Fe^{2+}沉淀

(C) 向溶液中通入Cl_2,再通入NH_3,调节pH为4~5

(D) 向溶液中通入Cl_2,再加入纯净的CuO粉末调节pH为4~5

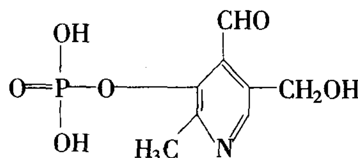
24. 一定温度下W g下列物质在足量的氧气中充分燃烧,产物与过量的过氧化钠完全反应,过氧化钠固体的质量增重W g,符合此条件的是 (　　)

①H_2　②CO　③H_2和CO　④$HCOOCH_3$　⑤HOOC—COOH　⑥



(A) 全部　　(B) ④⑤　　(C) ①②③　　(D) 除⑤外

25. 磷酸吡醛素是细胞的重要组成部分,可视为由磷酸形成的酯,其结构式如右图所示。下列有关叙述不正确的是 (　　)



(A) 能与金属钠反应

(B) 能使石蕊试液变红

(C) 能发生银镜反应

(D) 1 mol该酯与NaOH溶液反应,消耗3 mol NaOH

26. 2001年度诺贝尔化学奖被美国的诺尔斯、沙普雷斯和日本的野依良治获得,他们发现某些被称为手性的分子,可用来加快并控制化学反应,因而开辟出一个全新的研究领域。在有机物分子中,若某个碳原子连着4个不同的原子或原子团,则该碳原子称为手性碳原子,此分子称为手性分子。某物质的结构简式为: CH_3COOCH_2—CH—CHO(CH下连CH_2OH),则该物质发生下列反应后,生成的有机物分子有手性碳原子的是 (　　)

(A) 与乙酸发生酯化反应　　(B) 与NaOH水溶液共热

(C) 与新制的氢氧化铜反应　　(D) 与H_2发生加成反应

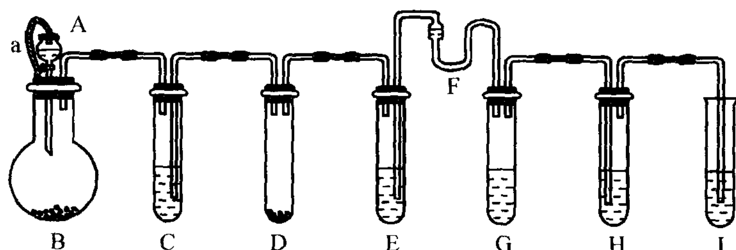
二、填空题

27. 硫酸的最大消费渠道是化肥工业。用硫酸制造的常见化肥包括________、________。

28. 指纹中含有油脂和汗渍。能否用中学化学实验室中常用器具、试剂或药品将留在白纸上的指纹显现出来？请写出两种方法。

29. “化学多米诺实验”即利用反应中气体产生的压力和虹吸作用原理使若干个化学实验依次进行，整个过程只需控制第一个反应，就好像多米诺骨牌游戏一样。下图就是一个“化学多米诺实验”。各装置中的试剂或物质是：

A. 2 mol/L 硫酸　B. 锌　C. 2 mol/L 硫酸和硫酸铜溶液　D. 锌　E. 硫酸铜溶液
F. 氨水　G. 30%的双氧水　H. 硫化氢水溶液　I. 氢氧化钠溶液



已知：$Cu^{2+} + 4NH_3·H_2O \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$，该反应产物可作为双氧水分解的催化剂。请回答下列问题：

(1) 在实验之前必须进行的操作是________________。

(2) B 和 D 两种容器中反应速率比较：B ________（填“大于”、“小于”或“等于”）D，原因是________________。

(3) H 中的现象是________________。

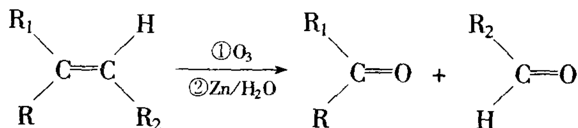
(4) I 的作用是（用化学方程式表示）________________。

(5) A 和 B 之间导管 a 的作用是________________。

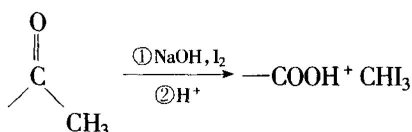
(6) 在本实验中不涉及的反应类型是________（填序号）。

(A) 分解反应　　(B) 化合反应　　(C) 置换反应　　(D) 复分解反应

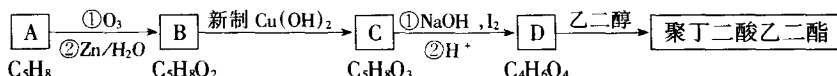
30. 已知：(1) 含 C═C 的烃用臭氧(O_3)氧化后，在 Zn 存在下发生水解反应，生成含羰基的化合物。如：



(2) 具有—$COCH_3$ 结构的化合物在 NaOH、I_2 存在下反应结果去掉连在羰基上的甲基，生成比原化合物分子少一个碳原子且具有—COONa 结构的化合物和 CHI_3（碘仿），该反应称为碘仿反应。在反应后的溶液中加酸，即可生成含羧基的化合物：



根据下列转化过程，填写以下空白：



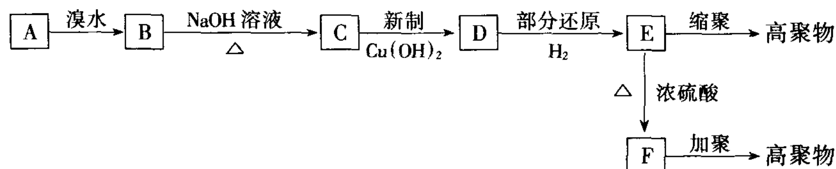
(1) 有机物 A 属于①炔烃 ②二烯烃 ③环烯烃 ④烯烃中的________(填编号)。

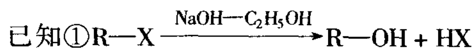
(2) A 的结构简式为________________。

(3) C 的结构简式为________________。

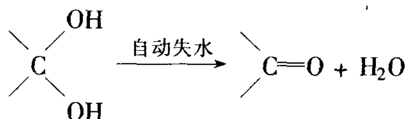
(4) 聚丁二酸乙二酯的结构简式为________________。

31. 茚是一种碳氢化合物，其结构简式为（茚结构式），茚有一种同分异体 A，A 分子中含有苯环，且有一条侧链 C═C═C(可以不考虑)。A 能发生如下变化：



已知①

②一个碳原子上结合两个—OH 的化合物极不稳定，易发生如下变化：



③B,C,D,E,F 的分子中均有一个苯环。

根据上述变化关系框图和已知条件试回答：

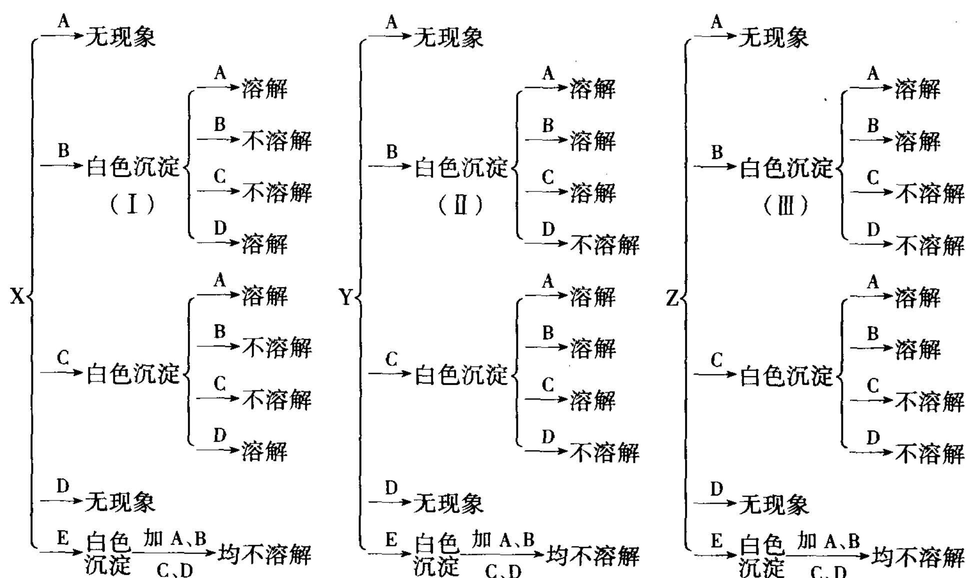
(1) 试写出化合物的结构简式 A __________,B __________,E __________。

(2) 写出 F 经加聚反应生成高聚物的化学方程式：________________。

(3) 写出 E 经缩聚反应生成高聚物的化学方程式：________________。

(4) 茚与硫酚（苯环—SH）反应生成（苯环—S—茚满基）的反应类型是________

32. 现有 A、B、C、D、E 五种化合物，可能是 NH_3、KOH、HNO_3、NH_4NO_3、$Ba(NO_3)_2$ 中的一种，将它们分别与 X、Y、Z 作用，操作过程及有关现象记录如下：



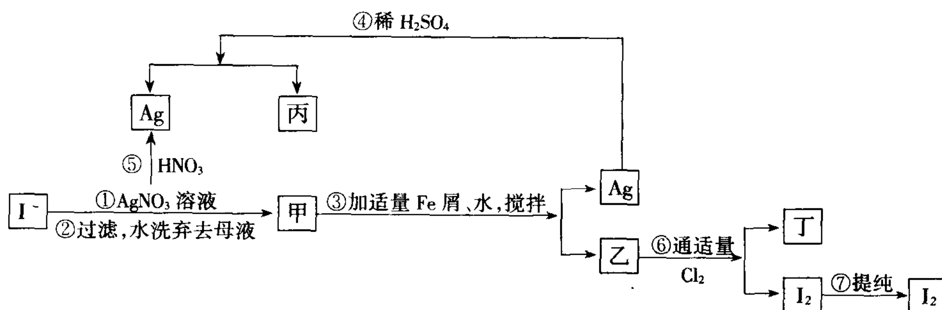
并知 A + C = D。请回答下列问题：

(1) 写出 A、B、C、D、E、X、Y、Z 所对应物质的化学式：A ________，B ________，C ________，D ________，E ________，X ________，Y ________，Z ________。

(2) 请将(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)三种白色沉淀物在水中的溶解度，按从大到小顺序排列：________________。

(3) 写出下列离子方程式：(Ⅰ) + D：________________，(Ⅱ) + C：________________，(Ⅲ) + B：________________。

33．在已经提取氯化钠、溴、镁等化学物质的富碘卤水中，采用下面的工艺流程生产单质碘：



试回答：

(1) 乙、丁中溶质的化学式：乙________，丁________。

(2) 第④步骤操作中用稀 H_2SO_4 浸洗的目的是________。

a．除去未反应的 NO_3^-　　a．除去未反应的 I

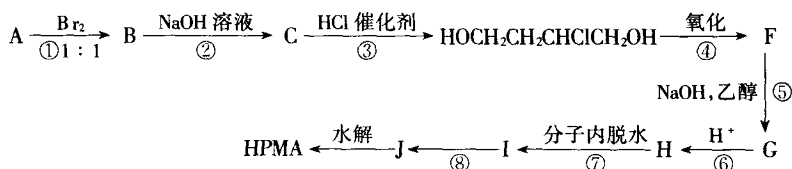
c．除去未反应的 Fe　　d．除去碱性物质

(3) 第⑦步操作可供提纯 I_2 的两种方法是________和________。

(4) 实验室操作可检验 I_2 的方法是________________。

(5) 甲物质见光易变黑,其原因是__________________________。

34. 已知水解聚马来酸酐(HPMA)普遍用于锅炉中作除垢剂。按下列步骤可以从不饱和烃合成 HPMA。



(1) 写出下列物质结构简式:A 是________,C 是________。

(2) 写出②⑤⑧的化学方程式:②__________________,⑤__________________,⑧__________________。

35. 有强烈气味的无色液体在 100℃蒸馏时,其组成不变。此液体的蒸气密度(相对于空气)随温度而改变,100℃时为 1.565,20℃时为 2.50。若将液体加到新制的氢氧化铜(取化学计量的碱)中,沉淀溶解,形成淡蓝色溶液。将 1 g 液体 A 与过量的浓硫酸在一定温度下加热时,放出密度(相对空气)为 0.966 的气体 360 mL,若将 1 g 液体 A 加到含过量的 MnO_2 的硫酸溶液中,则放出同样体积的、比前一种气体重 1.57 倍的另一种气体(体积均以标准状态计)

(1) 确定液体的组成,并以必要的计算和反应的方程式证明答案。

(2) 为什么蒸馏时此液体组成不变?为什么它的蒸气相对密度随温度变化而变化?

参考答案

第一章

第一节

1. A 2. A、C 3. D 4. C 5. C 6. D 7. C 8. B、D 9. B、D 10. D

11. $O_3 + 2KI + H_2O \xlongequal{} 2KOH + O_2\uparrow + I_2$　I_2　KOH

12. (1) $H:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{F}}:$ (2) $HFO + H_2O \xlongequal{} H_2O_2 + HF$ (3) 2　$5H_2O_2$　6　2　$8H_2O$　5

13. (1) $KMnO_4$　Cl_2　O_2　K_2MnO_4 (2) $KMnO_4$　Cl (3) $K_2MnO_4 + Cl_2 \xlongequal{\triangle} 2KCl + MnO_2 + O_2\uparrow$

14. ①$2Cu_2S + 3O_2 \xlongequal{高温} 2Cu_2O + 2SO_2$　②$2Cu_2O + Cu_2S \xlongequal{高温} 6Cu + SO_2$

15. 4　1　5　N_2O 或 4　1　3　NH_4NO_3

16. $2a$　$(5b + 4c)$

17. (1) $5CS_2 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \xlongequal{} 10S\downarrow + 5CO_2\uparrow + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O$

    (2) $4Fe^{2+} + 5H_2O + CO_2 \xlongequal{} 2Fe_2O_3 + HCHO + 8H^+$

18. (1) 2　$(5-n)$　$2n$　2　$(5-n)$　$(n+3)$ (2) 2　+6 (3) B、C

19. (1) H_2S、SO_2 (2) Cl_2　A 中 R 的化合价介于 B、C 中 R 的化合价之间

20. 1.2 mol/L

21. Mg，$4Mg + 10HNO_3 \xlongequal{} 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

22. (1) 若只生成 $Fe(NO_3)_3$:36%；若只生成 $Fe(NO_3)_2$:24%；若生成两者的混合物:24% ~ 36%

    (2) 若只生成 $Fe(NO_3)_3$:$\frac{5}{14}$ mol；若只生成 $Fe(NO_3)_2$:$\frac{5}{21}$ mol；若生成两者的混合物:$\frac{5}{21}$ ~ $\frac{5}{14}$ mol

23. $WO_{2.7}$ 或 $W_{10}O_{27}$

24. $NaClO + 2FeSO_4 + H_2SO_4 \xlongequal{} NaCl + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$

    $NaClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \xlongequal{} NaCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$，因为每摩 NaClO 只能氧化 2 mol $FeSO_4$，而每摩 $NaClO_3$ 能氧化 6 mol $FeSO_4$，故实际生产上采用 $NaClO_3$ 来氧化 Fe^{2+} 比较合算

第二节

1. C 2. A 3. D 4. C 5. A、D 6. B、D 7. A 8. B 9. D 10. C 11. B 12. A 13. A 14. C 15. A 16. C 17. D 18. D 19. B 20. B 21. B 22. C 23. D 24. D 25. A、C 26. C 27. A

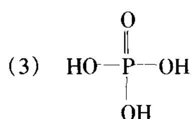
28. (1) C_3N_4 (2) 原子 (3) C—N 键比 C—C 键短，键能大，故硬度大

29. (1) Br　H　O　S (2) $Br_2 + 2H_2O + SO_2 \xlongequal{} 2HBr + H_2SO_4$

30. (1) 电解 (2) $MnO_2 + 4HCl \xlongequal{\triangle} MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$

    (3) $2HCl + NaClO \xlongequal{} NaCl + Cl_2\uparrow + H_2O$

31. (1) 6 (2) $P_4O_{10} + 4H_2O \xlongequal{} 2H_4P_2O_7$ 或 $P_4O_{10} + 4H_2O \xlongequal{} H_3PO_4 + H_5P_3O_{10}$

(3) 

32. 2

33. (1) 2　3　(2) $(GeCH_2CH_2COOH)_2O_3$

34. (1) 三　ⅦA　(2) NaOH　LiOH　$HClO_4$　H_4SiO_4　(3) $CaF_2 + H_2SO_4(浓) \xlongequal{\triangle} CaSO_4 + 2HF\uparrow$　铅皿

35. (1) $BN + 3H_2O \xlongequal{高温} H_3BO_3 + NH_3$

　(2) $2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \xlongequal{} 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$

36. (1) Cs^+配位数为8,Na^+配位数为6

　(2) CsCl:$\frac{r^+}{r^-} \geqslant \sqrt{3} - 1 = 0.732$　NaCl:$\frac{r^+}{r^-} \geqslant \sqrt{2} - 1 = 0.414$

37. C_2H_2　H_2O_2　Na_2O_2　Na_2S

38. (1) 根据元素周期律,从Na到Li(由下到上)金属性减弱,从Na到Mg(由左到右)金属性减弱,所以Li、Mg两元素金属性相近,故化学性质相似

　(2) 两性化合物　$Be(OH)_2 + 2H^+ \xlongequal{} Be^{2+} + 2H_2O$, $Be(OH)_2 + 2OH^- \xlongequal{} BeO_2^{2-} + 2H_2O$

　(3) 原子　(4) A、D

39. (1) 原子　晶体硼的熔、沸点及硬度都介于金刚石和硅之间,金刚石和硅都是原子晶体,由此推知晶体硼也是原子晶体

　(2) 12　60°

40. (1) 半径　半径　(2) 相对分子质量　相对分子质量　分子间作用力

　(3) 晶体类型　离子晶体　分子晶体

第三节

1. D　2. C　3. A、B　4. aA、aC、bD　5. A　6. B　7. B、C　8. A　9. C　10. B　11. A、D　12. B
13. B　14. A　15. B　16. A、C　17. C　18. B　19. D　20. A、D　21. D　22. B、C　23. A、B
24. B　25. C　26. D

27. (1) $a > 4d$　(2) D

28. 逆　略

29. (1) 小于1　(2) 小　(3) 增大　略

30. (1) 增大　降低　(2) $b = 4$　(3) $\frac{c}{a} = \frac{1}{2}$　(4) $\frac{c}{a} + \frac{c}{b} = 1$

31. (1) $25a\%$　(2) $2a$　不变　(3) 6　(4) $3n > 2m$

32. (1) 逆　略　(2) 正　提示:压强增大使E液化

33. (1) 正反应　<7　(2) 不相等　略　(3) 逆反应　2.5　(4) $0 < a < 2$　(5) $(3.5/6.5) \times 100\%$

　(6) 6.5/7　(7) 1.25　(8) >　略

34. (1) $V_甲 = V_乙 = V_丙$　(2) $W_丙 > W_甲 = W_乙$　(3) $t_甲 > t_乙 > t_丙$

　(4) 丙中加入胆矾后Zn置换出Cu形成了微小的Cu—Zn原电池,从而加快了反应速率。

35. 因为酶的催化需一定的活性温度,故温度逐渐升高时酶的催化能力逐渐提高,反应速率也逐渐加快,但温度过高又会使酶的蛋白质因发生变性而失去催化能力,所以温度升高到一定时,反应速率反而会下降

36. D

37. 因H_2O_2与酸性$KMnO_4$溶液反应所需的活化能较大,故开始时反应很慢,但当反应体系中有Mn^{2+}生

成时，Mn^{2+} 能催化该反应，迅速提高反应速率，故一会儿后产生 O_2 的速率很大

38. B

39. 减小[D]　向左移动　增大[D]同时减小[E]　向右移动　加负催化剂(或扩大容器体积)

40. (1) D　(2) >　(3) B

41. 催化　Mn^{2+}

42. A 注射器壁上立即出现淡黄色固体　增大压强，反应速率加快

43. (1) 0.05 mol/(L·min)　0.875 mol/L　(2) 不　正方向

44. (1) $a = b + 0.4$　(2) $0.4 \leq a \leq 1.3$

45. (1) 2.5　(2) $1 < x < 2$　(3) $0.5 < x < 1$

46. (1) ①3　逆　②$1 < c \leq 4$　(2) 降低温度　略

47. (1) A　(2) C　(3) A、D、B、C

48. (1) $\frac{10}{7}V$ L　40%　(2) $\frac{5}{7}V$ L

第四节

1. A、B　2. A、D　3. B　4. A　5. C、D　6. B　7. D　8. B　9. C　10. A、D　11. B　12. D　13. B　14. D　15. B、D　16. A、D　17. B、C　18. D　19. A　20. D　21. A　22. D　23. A、D　24. B　25. C、D　26. C　27. B　28. C、D　29. B　30. C　31. C　32. D　33. D　34. D　35. C　36. D　37. B、D　38. C　39. B、D　40. C　41. B　42. B、C　43. A

44. (1) 1　(2) $\frac{1}{10}$　(3) 10^{a+b-14}　$V_a > V_b$

45. (1) $7Cl_2 + 14OH^- \longrightarrow 9Cl^- + 4ClO^- + ClO_3^- + 7H_2O$　(2) $\frac{9}{4}$

46. (1) CuS 和 S　(2) 6:1:4　(3) $HS^- + Cu^{2+} \longrightarrow CuS\downarrow + H^+$，$2HS^- + SO_3^{2-} + 4H^+ \longrightarrow 3S\downarrow + 2H_2O$

47. (1) $NH_4^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-} + 2Ba^{2+} + 4OH^- \longrightarrow 2BaSO_4\downarrow + Al(OH)_3\downarrow + NH_3 \cdot H_2O$
(2) 600 mL　750 mL

48. O_2　$CH_4 - 8e^- + 10OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + 7H_2O$　KOH 或 NaOH

49. (1) 该实验能将化学能转化为电能
(2) 由于 H^+ 浓度改变，使化学平衡向不同方向移动，表现出发生不同方向的反应
(3) $2I^- - 2e^- \longrightarrow I_2$　(4) $AsO_3^{3-} + H_2O - 2e^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2H^+$

50. 在潮湿的空气中，铜与铝接触形成原电池，铝很快腐蚀

51. (1) 在 O 点醋酸未电离，无离子存在　(2) $c < a < b$　(3) c
(4) ①加入固体 NaOH　②加入 Na_2CO_3 固体　③加入镁、锌等金属

52. (1) Cu^{2+} 水解：$Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + 2H^+$，故呈酸性
(2) ①负极 Cu^{2+} 放电：$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$，故[H^+]减小，pH 增大
②正极 Cl^- 放电：$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$，Cl_2 溶于水：$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + HClO$，故[$H^+$]增大，pH 减小

53. (1) 还原　使 O_2 在 KOH 存在下与 MnO_2 充分接触，发生氧化还原反应
(2) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$　$2MnO_4^{2-} - 2e^- \longrightarrow 2MnO_4^-$　$2K_2MnO_4 + 2H_2O \xlongequal{电解} 2KMnO_4 + H_2\uparrow + 2KOH$

54. (1) 铝　$Al - 3e^- \longrightarrow Al^{3+}$　(2) 铜　正　$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO\uparrow + H_2O$

55. (1) $H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$　(2) 大　(3) HSO_4^-　$H^+ + NO_3^- \longrightarrow HNO_3$

56. (1) 10^{-14}　10^{-12}　(2) 2:9　(3) 0.004

57. (1) +7　(2) 紫色　(3) pH = 1

58. (1) $F = eN_A = 1.602 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} = 9.64 \times 10^4$ C/mol

(2) $\frac{1000}{64} = 15.6$ mol　$Q = F \times 2n = 9.64 \times 10^4 \times 2 \times 15.6 = 3.0 \times 10^6$C

第二章

第一节

1. D 2. D 3. C、D 4. B 5. C 6. A 7. D 8. D 9. C 10. B 11. C 12. B 13. A 14. B 15. D 16. A 17. B、C 18. D 19. C 20. B、D

21. $2NaBr + Cl_2 = Br_2 + 2NaCl$　$3Br_2 + 3Na_2CO_3 = 5NaBr + NaBrO_3 + 3CO_2\uparrow$

$5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3H_2O + 3Na_2SO_4$

22. (1) $2KAt + I_2 = 2KI + At_2$

(2) $At_2 + 5H_2SO_4$(浓)$= 5SO_2 + 2HAtO_3 + 4H_2O$

(3) AgAt　At_2 等可溶于 CCl_4 中

23. ①Cl^-　②ClO^-　③酸性　④$Cl^- + ClO^- + 2H^+ = Cl_2 + H_2O$

24. (1) $2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe\uparrow + 4HF + O_2\uparrow$

(2) $XeF_2 + 2KOH + KBrO_3 = KBrO_4 + Xe\uparrow + 2KF + H_2O$

(3) $KBrO_4$ 的稳定性随 pH 升高而增强

25. ①$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$　②$IO^+(IO_3^-)$　③$I^{3+}(IO_3^-)_3$

26. (1) $2HgO + 2Cl_2 = Cl_2O + HgO + HgCl_2$

(2) a:$KMnO_4$　b:浓盐酸

(3) 饱和食盐水　除去氯气中的 HCl 气体　浓硫酸　干燥氯气

(4) 液态空气

(5) A、B、C 中有胶乳管，D、E 中则无，因 Cl_2O 会腐蚀胶乳管

(6) 防 Cl_2O 氧化凡士林

27. $2KI + Cl_2 = 2KCl + 2I_2$; $I_2 + I^- = I_3^-$; $2I_3^- + Cl_2 = 2Cl^- + 3I_2$;

$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$;

在 CCl_4 溶液中的反应：$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$; $I_2 + Cl_2 = 2ICl$; $ICl + Cl_2 = ICl_3$

28. A:KCl　B:$KClO_3$　C:H_2SO_4　D:K_2SO_4　E:Cl_2　F:SO_2　G:KOH　H:HCl

29. MnO_2　HCl　Cl_2　KBr　KCl　Br_2　KI　I_2　AgBr

30. $H_2SO_4 + Ba(ClO_3)_2 = BaSO_4 + 2HClO_3$;

$5HClO_3 = 3HClO_4 + Cl_2 + O_2 + H_2O$ 或 $3HClO_3 = HClO_4 + Cl_2 + 2O_2 + H_2O$

31. (1) ClO_3F　(2) $2HClO_4 + F_2 = 2ClO_3F + 2HF + O_2$　(3) 吸收 HF 气体

(4) 充分有效地让 X 与其他物质分离开　(5) 增加作用物的滞留时间，反应充分

(6) X 会氧化石墨

32. ①$2I^- + ClO^- + 2H^+ = I_2 + Cl^- + H_2O$　②$RCl + I_3^- = R-I_3 + Cl^-$　$RCl + I^- = R-I + Cl^-$

③IO_3^-、I^-(还有 Na^+、OH^-)　④I^-、OH^-(可能还有 IO_3^-，决定于 NaOH 的用量)

⑤$3I_2 + 6OH^- = IO_3^- + 5I^- + 3H_2O$　⑥I^-、Na^+、OH^-(还有 IO_3^-、Cl^-)　⑦Cl^-

⑧$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$　⑨$6I^- + 2NO_2^- + 8H^+ = 3I_2 + N_2 + 4H_2O$

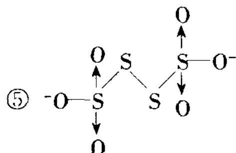
⑩因为碘易升华，在烘箱内产生大量碘蒸气，使碘大量分散而损失

33. ①$C_9F_{21}N$　②$(CF_3CF_2CF_2)_3N$[或$(C_3F_7)_3N$]

34. (1) $4KClO_3 \xlongequal{} KCl + 3KClO_4$ (2) 因为 $AgClO_4$ 是可溶的

35. ①$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \xlongequal{} 3I_2 + 3H_2O$ ②$IO_4^- + 7I^- + 8H^+ \xlongequal{} 4I_2 + 4H_2O$

③$IO_4^- + 2I^- + H_2O \xlongequal{} IO_3^- + I_2 + 2OH^-$ ④$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \xlongequal{} 2I^- + S_4O_6^{2-}$

⑤  ⑥$AsO_3^{3-} + I_2 + 2OH^- \xlongequal{} AsO_4^{3-} + 2I^- + H_2O$

⑦正四面体 ⑧0.02 000 mol ⑨0.01 000 mol

36. (1) $CN^- + 2OH^- + Cl_2 \xlongequal{} CNO^- + 2Cl^- + H_2O$

(2) $2CNO^- + 3Cl_2 + 4OH^- \xlongequal{} 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 6Cl^- + 2H_2O$

(3) $CN^- + ClO^- \xlongequal{} CNO^- + Cl^-$

37. (1) $2H_2O + 2NaCl \xlongequal{电解} 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$

(2) $6NaOH + 3Cl_2 \xlongequal{热溶液} NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$

(3) $2ClO_3^- + H_2C_2O_4 + 2H^+ \xlongequal{} 2CO_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$

(4) $n(e) = \dfrac{1\,000 \times 8.0 \times 3\,600}{96\,500} = 298.4(mol)$

电解 1 mol NaCl 需要 1 mol 电子，可得到 1 mol NaOH　$n(NaOH) = 298.4$ mol

$n(Cl_2) = \dfrac{298.4}{2} = 149.2(mol)$

据化学方程式可知：$n(ClO_2) = n(NaClO_3) = \dfrac{1}{3}n(Cl_2) = 49.73$ mol

所以 ClO_2 的质量 $= 49.73 \times 67.45 = 3\,354$ g $= 3.354$ kg

(5) 低温减压蒸馏出 ClO_2。剩余溶液可回收作电解液

第二节

1. D 2. A 3. B、D 4. B 5. A、C 6. B 7. A、B 8. C 9. B 10. C、D 11. A 12. B

13. (1) FeS　$FeSO_4$　H_2S　H_2SO_4

(2) $2Fe^{3+} + SO_2 + 2H_2O \xlongequal{} 2Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H^+$

(3) $2Fe^{3+} + H_2S \xlongequal{} 2Fe^{2+} + S\downarrow + 2H^+$

14. (1) A、B(SO_2 或 H_2S)

(2) $2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 \xlongequal{} 3S + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$

(3) $HS^- + OH^- \xlongequal{} S^{2-} + H_2O$ 或 $HSO_3^- + OH^- \xlongequal{} SO_3^{2-} + H_2O$

15. ①$I_2 + 6OH^- \xlongequal{} 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$

②$4I_2 + S_2O_3^{2-} + 5H_2O \xlongequal{} 8I^- + 2SO_4^{2-} + 10H^+$

③$2H^+ + S_2O_3^{2-} \xlongequal{} S + SO_2 + H_2O$

④$4I^- + O_2 + 4H^+ \xlongequal{} 2I_2 + H_2O$　加过量的 KI，$KI + I_2 \xlongequal{} KI_3$

16. (1) Na_2CO_3　NH_4HSO_4　NaOH　$AlCl_3$

(2) $Al^{3+} + 4OH^- \xlongequal{} Al(OH)_4^-$

17. (1) H_2S　SO_2　S　SO_3　H_2SO_4

(2) ①$2H_2S + SO_2 \xlongequal{} 3S + 2H_2O$ ②$2H_2SO_4 + S \xlongequal{} 3SO_2 + 2H_2O$

(3) $4Cl_2 + H_2S + 4H_2O \xlongequal{} 8Cl^- + SO_4^{2-} + 10H^+$

(4) 变浑 $2H_2S + O_2 \xlongequal{} 2S + 2H_2O$

(5) 品红不褪色

18. (1) H_2O_2 (2) $PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$

19. (1) ① $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$

② $Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O$

③ $2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3\downarrow + 2NaNO_3$

④ $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$

⑤ $3Na_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3 = 2Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$

(2) 由④知，$Ag_2S_2O_3$ 发生水解的缘故

(3) $Ag_2S_2O_3$ 是白色，Ag_2S 是黑色，由白到黑发生一系列颜色变化，是因为溶液中 $Ag_2S_2O_3$ 与 Ag_2S 量不同所致

20. (1) 前期定影过程使其中 $S_2O_3^{2-}$ 浓度下降，另一方面前期生成的 $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 抑制未感光 AgX 的溶解

(2) $Na_2S_2O_3$ 在酸中分解

(3) $2Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Na_2S = 4Na_2S_2O_3 + Ag_2S$

21. (1) Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ (2) H_2O_2 SO_2 H_2S

(3) $4H_2O_2 + H_2S = H_2SO_4 + 4H_2O$ (4) $H_2O_2 + H_2S = S + 2H_2O$

22.

$M_2S_2O_{(8)}$	(1)		(8)
$M_2S_2O_{(7)}$	(3)	(4)	(7)
$M_2S_2O_{(3)}$	(2)	(5)	(6)

23. (1) B > C 略

(2) $2N_2H_4 + N_2O_4 = 3N_2 + 4H_2O$ 或 $2NH_3 + N_2O_3 = 2N_2 + 3H_2O$，$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$

24. (1) 10/9 209/160 = 1.306 (2) 20 g/mol 13.8 g/mol (3) 0.938

25. (1) A:$(NH_4)_2SO_3$ 或 NH_4HSO_3 B:$(NH_4)_2SO_4$ 或 NH_4HSO_4 C:SO_2 D:NH_3 E:K_2SO_3 F:K_2SO_4

(2) $SO_3^{2-} + Br_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2Br^- + 2H^+$

(3) 用焰色反应检验 K^+ 的存在；用 HCl 酸化溶液，无沉淀生成，再加入 $BaCl_2$ 溶液，有白色沉淀生成，验证 SO_4^{2-} 的存在

26. C 为 CaO，S 为 SiO_2，A 为 Al_2O_3，F 为 Fe_2O_3，H 为 H_2O

27. A:$BaCl_2$ B:$AgNO_3$ C:AgCl D:$Ba(NO_3)_2$ E:$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ F:$BaSO_4$ G:BaS H:Ag_2S

(1) $BaSO_4 + 4C \xrightarrow{\triangle} BaS + 4CO$

(2) $2Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + BaS = Ag_2S + BaS_2O_3 + 3Na_2S_2O_3$

(3) $3Ag_2S + 8HNO_3 = 6AgNO_3 + 2NO + 4H_2O + 3S$

28. (1) S、N 交替成环的四元环结构（N 在上下，S 在左右）：

```
   N
  / \
 S   S
  \ /
   N
```

(2) 分子晶体 内部是共价键，链与链之间为范德华力

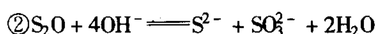
(3) 线形

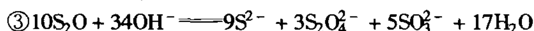
29. $IO_4^- + 4SO_3^{2-} = I^- + 4SO_4^{2-}$（或 $IO_4^- + 4HSO_3^- = I^- + 4SO_4^{2-} + 4H^+$）

$IO_3^- + 6H^+ + 5I^- = 3I_2 + 3H_2O$

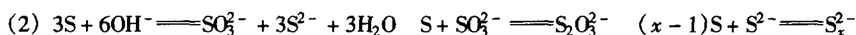
$3I_2$（淀粉）$+ 3SO_3^{2-} + 3H_2O = 6I^- + 6H^+ + 3SO_4^{2-}$（或 $3I_2 + 3HSO_3^- + 3H_2O = 6I^- + 3SO_4^{2-} + 9H^+$）

30. ① $5S_2O + 14OH^- = 4S^{2-} + 3S_2O_4^{2-} + 7H_2O$


②$S_2O + 4OH^- =\!=\!= S^{2-} + SO_3^{2-} + 2H_2O$


③$10S_2O + 34OH^- =\!=\!= 9S^{2-} + 3S_2O_4^{2-} + 5SO_3^{2-} + 17H_2O$

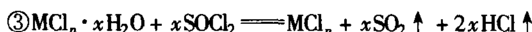
31. (1) 溶液中存在多硫化物

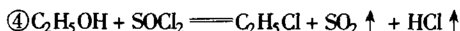

(2) $3S + 6OH^- =\!=\!= SO_3^{2-} + 3S^{2-} + 3H_2O$　$S + SO_3^{2-} =\!=\!= S_2O_3^{2-}$　$(x-1)S + S^{2-} =\!=\!= S_x^{2-}$

(3) $(2x+2)SO_2 + 2S_x^{2-} + (4x-2)OH^- =\!=\!= (2x+1)S_2O_3^{2-} + (2x-1)H_2O$

32. ①$SOCl_2 + H_2O =\!=\!= SO_2 + 2HCl$

②将放出的气体通过品红溶液，若品红褪色，加热又复原（或往溶液中通 H_2S 气体，若生成淡黄色沉淀），证明有 SO_2；再向另一份水解产物中加硝酸银溶液，若有白色沉淀，证明有 HCl。

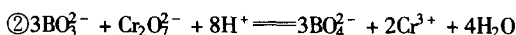

③$MCl_n \cdot xH_2O + xSOCl_2 =\!=\!= MCl_n + xSO_2\uparrow + 2xHCl\uparrow$


④$C_2H_5OH + SOCl_2 =\!=\!= C_2H_5Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$

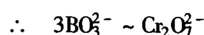
33. ①AO_2 气态时的摩尔质量为

$$(M_A + 2M_O) \times 99\% + 2(M_A + 2M_O) \times 1.00\% = 55.59 \times 1.008 \times 2$$

$M_A = 78.96$，A 为 Se 元素


②$3BO_3^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ =\!=\!= 3BO_4^{2-} + 2Cr^{3+} + 4H_2O$

$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ =\!=\!= 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$


$\therefore$　$3BO_3^{2-} \sim Cr_2O_7^{2-}$

$6Fe^{2+} \sim Cr_2O_7^{2-}$

设　0.1995 g 的 BO_2 的 m mol 数为 x

$\therefore$　$2x + 0.050\,00 \times 10.00 = 6 \times 0.050\,00 \times 10.00$

解得　$x = 1.250(m\,\text{mol})$

$$(M_B + 2 \times 16.00) = \frac{0.199\,5}{1.25 \times 10^{-3}} = 159.6$$

$M_B = 159.6 - 2 \times 16.00 = 127.6$

$\therefore$　B 是 Te

③a. 取一定体积的混合溶液（$V_{混}$）加入过量的高锰酸钾溶液[$c(KMnO_4)$和 $V(KMnO_4)$]，然后再用草酸钠标准溶液[$c(Na_2C_2O_4)$]滴定到溶液呈无色，消耗体积为 $V(Na_2C_2O_4)$，以测得 SeO_3 和 H_2TeO_3 的总浓度

b. 另取一定体积的混合溶液（$V_{混}$），加入过量的酸性重铬酸钾溶液[$c(K_2Cr_2O_7)$]，然后再用 Fe^{2+} 标准溶液滴定到溶液呈亮绿色，消耗体积为 $V(Fe^{2+})$，以测得 H_2TeO_3 的浓度

c. 用总浓度减去 H_2TeO_3 的浓度，即求得 H_2SeO_3 的浓度

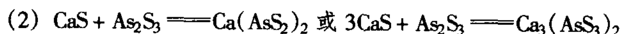
$$④c(H_2TeO_3) = \frac{3c(K_2Cr_2O_7)V(K_2Cr_2O_7) - c(Na_2C_2O_4)V(Na_2C_2O_4)}{V_{混}}$$

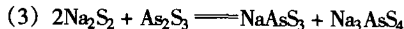
$$c(H_2SeO_3) = \frac{5c(KMnO_4)V(KMnO_4) - c(Fe^{2+})V(Fe^{2+})}{2V_{混}} - c(H_2TeO_3)$$

第三节

1. A　2. D　3. D　4. D　5. C　6. B、C　7. C、D　8. D　9. B、C　10. A、C　11. C　12. B、C
13. A　14. B　15. D　16. B　17. A　18. C　19. B、C　20. B

21. (1) $3Na_2S + As_2S_5 =\!=\!= 2Na_3AsS_4$


(2) $CaS + As_2S_3 =\!=\!= Ca(AsS_2)_2$ 或 $3CaS + As_2S_3 =\!=\!= Ca_3(AsS_3)_2$


(3) $2Na_2S_2 + As_2S_3 =\!=\!= NaAsS_3 + Na_3AsS_4$

22. (1) $2N_2O_4 + NH_2N(CH_3)_2 =\!=\!= 3N_2 + 2CO_2 + 4H_2O$

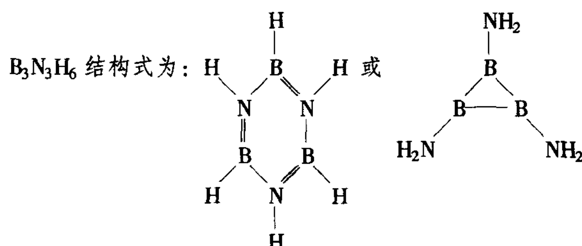
(2) $2Na + N_2O_4 =\!=\!= 2NaNO_2$　$Cu + 2N_2O_4 =\!=\!= Cu(NO_3)_2 + 2NO$

（3）液面上升，通适量 O_2 或用 NaOH 溶液吸收[$n(NO_2) \geq n(NO)$]

23.（1）B　H　（2）B_2H_6

（3）$3B_2H_6 + 6NH_3 \longrightarrow 2B_3N_3H_6 + 12H_2$　G 的化学式为 $B_3N_3H_6$

$B_3N_3H_6$ 结构式为：



24.（1）$Cu^+ + NO_2^- + 2H^+ = Cu^{2+} + NO + H_2O$　（2）$3NO = N_2O + NO_2$

（3）NO_2 存在双聚　$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$

25.（1）[HN / HN····NH / NH]$^{4+}$

（2）不能，$N_4H_4^{4+} + 4H_2O \rightleftharpoons N_4 + 4H_3O^+$ 在碱性条件下，使平衡向右移动，使 $N_4H_4^{4+}$ 转化为 N_4

（3）C　（4）$12NH_3 + 8CsOH = N_4 + 8CsNH_2 + 8H_2O + 6H_2$

26. ①NH_4Cl　⑦NH_4NO_2　⑧N_2

27.（1）≥5/6　（2）(1.2A + B)/4.48　（3）(1.2A + B)/22.4 mol　（1.2A + 3B/22.4 mol）　（4）1:5

28.（1）升高　（2）2:1　（3）CuO；5 m/47 mol/L

29.（1）$4NO + 3O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$　$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$　（2）305.032 m^3/h　（3）91.44

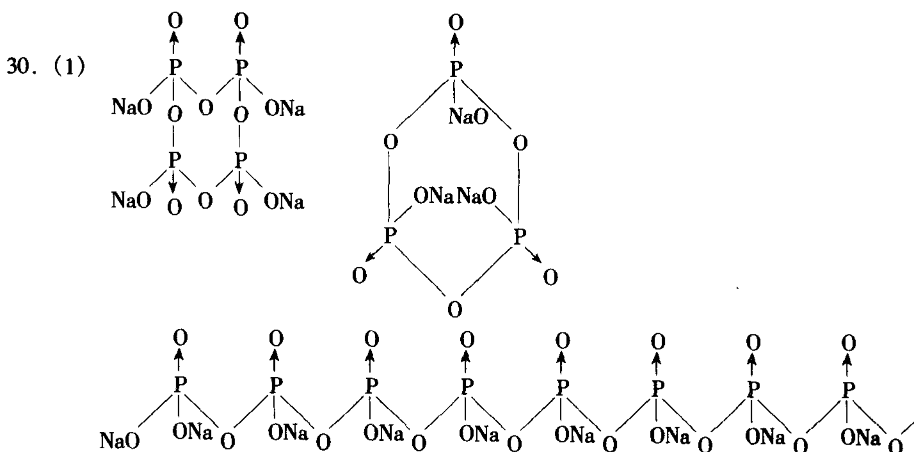
（4）$6NO_2 + 8NH_3 = 7N_2 + 12H_2O$　$6NO + 4NH_3 = 5N_2 + 6H_2O$

（5）

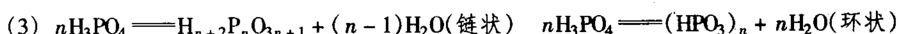
x	$n(NaNO_3)$(mol)	$n(NaNO_2)$(mol)
1	0	$n(NO_2) + n(NO)$
>1	$[n(NO_2) - n(NO)]/2$	$[n(NO_2) + 3n(NO)]/2$

② $\dfrac{n(NO_2) + n(NO)}{V} \times 1\,000$

30.（1）



（2）多磷酸钠中的多磷酸根。遇水源中的钙、镁离子易结合生成稳定的配合物，能阻止 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与洗涤剂成份结合

(3)  $nH_3PO_4 = H_{n+2}P_nO_{3n+1} + (n-1)H_2O$（链状）　$nH_3PO_4 = (HPO_3)_n + nH_2O$（环状）

(4) 加磷酸洗衣粉会向水体中引入磷元素，过量会出现富营养化，一旦超标，会引起水生植物狂长，产生负面影响

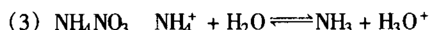
(5) 多硅酸钠

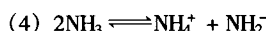
(6) 有利于人体对钙的吸收，同时增加磷元素吸收。磷是人体不可缺少的重要元素

31. 甲、乙分别是 N_2H_4、NH_3，质量分数各占 54% 和 46%

32. (1) 氧　氢　氯　氮

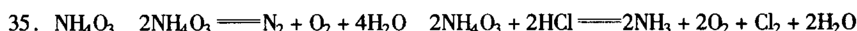
(2) ① $Cl_2 + H_2O_2 = 2HCl + O_2$　② $3Cl_2 + 8NH_3 = N_2 + 6NH_4Cl$

(3)  NH_4NO_3　$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

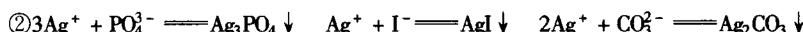
(4)  $2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$

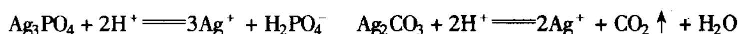
33. Cu, Al

34. A: AgN_3　B: Ag　C: N_2　D: $AgNO_3$　E: NO　F: AgCl　G: Mg_3N_2　H: $Mg(OH)_2$　J: NH_3　I: $MgSO_4$　K: Ag_2S　L: $(NH_4)_2S$　M: $AgNO_3$　N: S

35.  NH_4O_3　$2NH_4O_3 = N_2 + O_2 + 4H_2O$　$2NH_4O_3 + 2HCl = 2NH_3 + 2O_2 + Cl_2 + 2H_2O$

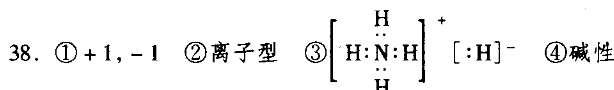
36. ① NaI、Na_2CO_3、Na_3PO_4

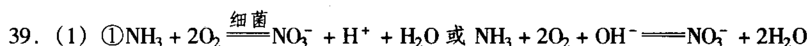
 ② $3Ag^+ + PO_4^{3-} = Ag_3PO_4\downarrow$　$Ag^+ + I^- = AgI\downarrow$　$2Ag^+ + CO_3^{2-} = Ag_2CO_3\downarrow$

 $Ag_3PO_4 + 2H^+ = 3Ag^+ + H_2PO_4^-$　$Ag_2CO_3 + 2H^+ = 2Ag^+ + CO_2\uparrow + H_2O$

$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$　$H_2PO_4^- + 2OH^- = PO_4^{3-} + 2H_2O$

37. ① $P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S$　② $2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6H_2O$

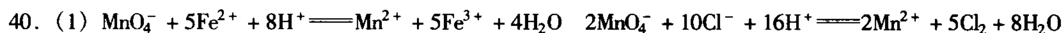
38.  ① +1, −1　② 离子型　③ $\left[\begin{matrix} & H & \\ H: & \ddot{N} & :H \\ & H & \end{matrix}\right]^+$ $[:H]^-$　④ 碱性

39. (1)  ① $NH_3 + 2O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} NO_3^- + H^+ + H_2O$ 或 $NH_3 + 2O_2 + OH^- = NO_3^- + 2H_2O$

② $6H^+ + 6NO_3^- + 5CH_3OH = 3N_2 + 5CO_2 + 13H_2O$

(2) $m(CH_3OH) = \frac{34.0}{10^6} \times 1\,000 \times 500 \times 0.950 \times 0.860 \times \frac{5}{6} \times \frac{32}{17} = 21.8\ \text{kg}$

$V(N_2) = \frac{34.0}{17 \times 1\,000} \times 1\,000 \times 500 \times 0.950 \times 0.860 \times \frac{1}{2} \times \frac{22.4}{1\,000} = 9.15\ \text{m}^3$

40. (1)  $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$　$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$

(2) $KMnO_4$ 得到 $0.050\,0 \times 30.00 \times 5 = 7.50m$ mol 电子，其中 Cl^- 失去：$0.100 \times 25.00 = 2.50m$ mol 电子，Fe^{2+} 失去：$7.50 - 2.50 = 5.00m$ mol 电子，所以盐酸羟胺中的羟胺失去 $5.00m$ mol 电子。

$5.00 \div 2 = 2$

盐酸羟胺中的 N 失去 2 个电子，所以生成 N_2O，反应式：

$2Fe_2(SO_4)_3 + 2NH_2OH\cdot HCl = 4FeSO_4 + N_2O + 2HCl + 2H_2SO_4 + H_2O$

第四节

1. B　2. C　3. A　4. A、D　5. B、D　6. C　7. D　8. D　9. A　10. A、D　11. C　12. C　13. A　14. C　15. B、C　16. C

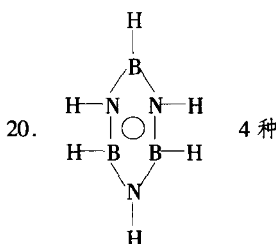
17. $SiCl_4$ 遇到空气中水气立即水解产生氯化氢形成酸雾，氯化氢遇氨气生成悬浮颗粒物，形成烟雾，降低能见度　$SiCl_4 + 2H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl$　$HCl + NH_3 = NH_4Cl$

18. (1) Ge　Bi　(2) $Bi_4[GeO_4]_3$　(3) Bi_2O_3

19. b: $Si_2O_7^{6-}$　c: $Si_3O_9^{3-}$　d: $Si_6O_{18}^{12-}$　e: $Si_nO_{3n+1}^{(2nb+2)-}$ 或 $Si_nO_{3n}^{2n-}$　f: $[Si_4O_{11}^{6-}]_n$　g: $[Si_4O_{10}^{4-}]_n$

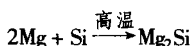
A: $Si_{192}O_{432}^{96-}$。提示：八面体有十二条棱，切出六个正方形切口，增加 $4 \times 6 = 24$ 条棱，24 个点，每个点

上放一个硅原子,每条棱心放一个氧原子,即每个 α 笼的化学式为 $Si_{24}O^{24-}_{12+24+24}$。由 $\alpha \rightarrow A$,每个 α 各为一笼,均有三个切口,两两对接,每个结构单元为 $[Si_{24}O^{12-}_{54}] \times 8 \Rightarrow Si_{192}O^{96-}_{432}$

20. 

4 种

21. 两种单质分别为 Mg 和 Si,$Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2$,$Si + H_2O + 2OH^- = SiO_3^{2-} + 2H_2$



$2Mg + Si \xrightarrow{高温} Mg_2Si$

22. (1) ①石墨　能量最低

②高温高压　原子晶体到原子晶体破键困难,由低密度到大密度,物质的体积缩小

③高温低压　这是由原子晶体向分子晶体转化,大密度向低密度转化

④C_{60}　C_{60}晶体为分子晶体

(2) Ⅰ.金刚石　比 C_{60}高,前者是原子晶体,后者是分子晶体

Ⅱ.能　C_{60}分子中有 30 个双键

Ⅲ.每个碳原子与三个碳原子相邻,$3 \times 60/2 = 90$(个)单键

Ⅳ.60　150　105　35

23. (1) (I)　(2) 高的　(3) 有效 M^+ 离子半径越大的离子,交换吸收水的能力越强

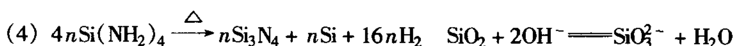
24. (1) 碳单质中的金刚石

(2)

$n Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 2n CO(NH_2)_2 = 4(BN)_n + n Na_2CO_3 + 14n H_2O + n CO_2$

(3) 图略(提示:把金刚石、石墨中的一半碳用硼替换,另一半碳用氮替换)

25. (1) 原子晶体　109°28′　(2) Cl_2　$Si(OH)_4$　(3) $Cl^- + Ag^+ = AgCl$

(4) 

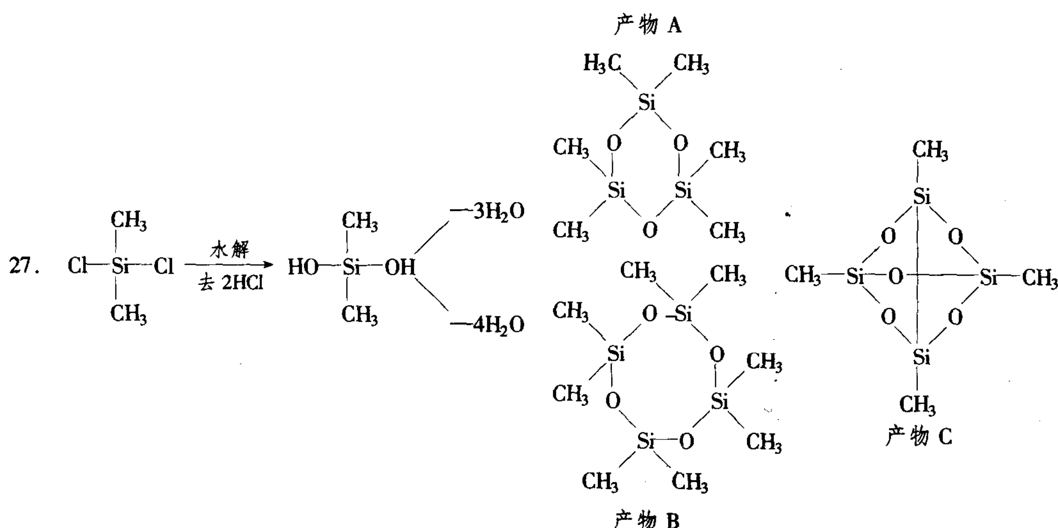
$4n Si(NH_2)_4 \xrightarrow{\triangle} n Si_3N_4 + n Si + 16n H_2$　$SiO_2 + 2OH^- = SiO_3^{2-} + H_2O$

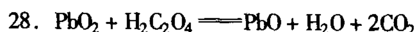
26. 将 Pb_3O_4 加入 HNO_3 溶液中,PbO 溶解而析出 PbO_2 沉淀:

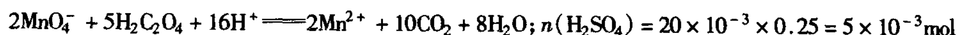
$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 \downarrow + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$,过滤后,滤液(适度中和后)加 K_2CrO_4 溶液有黄色沉淀,说明原 Pb_3O_4 有二价铅元素;沉淀用稀 HNO_3 酸化(不能加 HCl),加入 $MnSO_4$ 溶液并加热,溶液中出现 MnO_4^- 的紫色,显示 PbO_2 有 +4 价的铅元素。

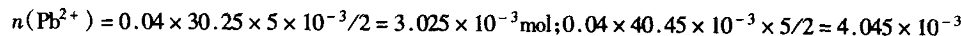
$5PbO_2 + 2Mn^{2+} + 4H^+ = 5Pb^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O$

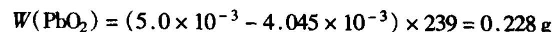
27.

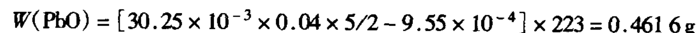



28. $PbO_2 + H_2C_2O_4 \xlongequal{} PbO + H_2O + 2CO_2$


$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 16H^+ \xlongequal{} 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$; $n(H_2SO_4) = 20 \times 10^{-3} \times 0.25 = 5 \times 10^{-3}$mol


$n(Pb^{2+}) = 0.04 \times 30.25 \times 5 \times 10^{-3}/2 = 3.025 \times 10^{-3}$mol; $0.04 \times 40.45 \times 10^{-3} \times 5/2 = 4.045 \times 10^{-3}$

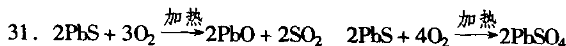

$W(PbO_2) = (5.0 \times 10^{-3} - 4.045 \times 10^{-3}) \times 239 = 0.228$ g


$W(PbO) = [30.25 \times 10^{-3} \times 0.04 \times 5/2 - 9.55 \times 10^{-4}] \times 223 = 0.461\,6$ g

$PbO_2\% = 33.09\%$　$PbO\% = 66.91\%$

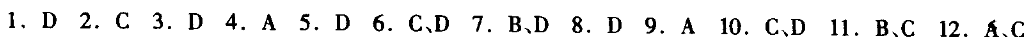
29. A:Si　B:H_2　C:SiO_2　D:SiH_4　E:H_2SiO_3　F:HF　G:Na_2SiO_3　H:$NaHF_2$　反应略

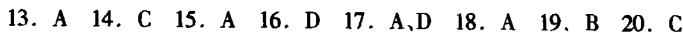
30. 生成可溶于硫酸的 $Pb(HSO_4)_2$　形成 $PbCl_4^{2-}$ 而溶解

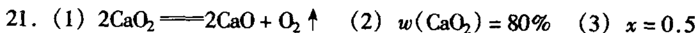

31. $2PbS + 3O_2 \xrightarrow{加热} 2PbO + 2SO_2$　$2PbS + 4O_2 \xrightarrow{加热} 2PbSO_4$

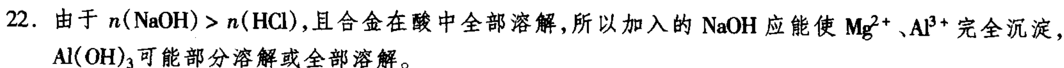
$PbS + 2PbO \xrightarrow{加热} 3Pb + SO_2\uparrow$　$PbS + PbSO_4 \xrightarrow{加热} 2Pb + 2SO_2\uparrow$

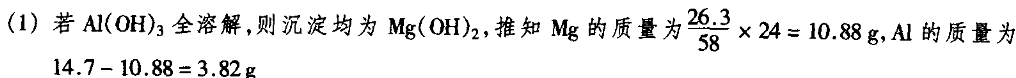
第五节

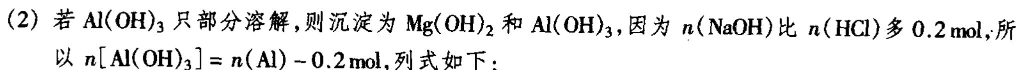

1. D　2. C　3. D　4. A　5. D　6. C、D　7. B、D　8. D　9. A　10. C、D　11. B、C　12. A、C

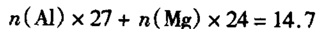

13. A　14. C　15. A　16. D　17. A、D　18. A　19. B　20. C

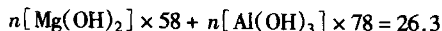

21. (1) $2CaO_2 \xlongequal{} 2CaO + O_2\uparrow$　(2) $w(CaO_2) = 80\%$　(3) $x = 0.5$

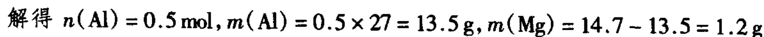

22. 由于 $n(NaOH) > n(HCl)$，且合金在酸中全部溶解，所以加入的 NaOH 应能使 Mg^{2+}、Al^{3+} 完全沉淀，$Al(OH)_3$可能部分溶解或全部溶解。

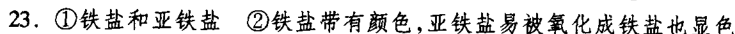

(1) 若 $Al(OH)_3$ 全溶解，则沉淀均为 $Mg(OH)_2$，推知 Mg 的质量为 $\frac{26.3}{58} \times 24 = 10.88$ g，Al 的质量为 $14.7 - 10.88 = 3.82$ g

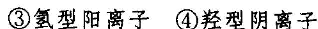

(2) 若 $Al(OH)_3$ 只部分溶解，则沉淀为 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$，因为 $n(NaOH)$比 $n(HCl)$多 0.2 mol，所以 $n[Al(OH)_3] = n(Al) - 0.2$ mol，列式如下：


$n(Al) \times 27 + n(Mg) \times 24 = 14.7$

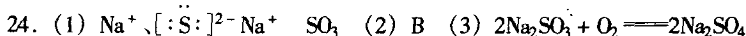

$n[Mg(OH)_2] \times 58 + n[Al(OH)_3] \times 78 = 26.3$

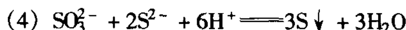

解得 $n(Al) = 0.5$ mol，$m(Al) = 0.5 \times 27 = 13.5$ g，$m(Mg) = 14.7 - 13.5 = 1.2$ g

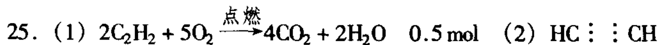

23. ①铁盐和亚铁盐　②铁盐带有颜色，亚铁盐易被氧化成铁盐也显色

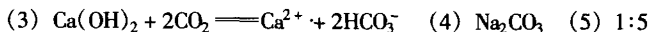

③氢型阳离子　④羟型阴离子

⑤若A、B管交换离子交换树脂，则产生的OH^-会与海水中的Mg^{2+}生成$Mg(OH)_2$沉淀，堵塞离子交换柱

24. 
(1) Na^+、$[:\ddot{\underset{..}{S}}:]^{2-}Na^+$ SO_3 (2) B (3) $2Na_2SO_3+O_2 = 2Na_2SO_4$

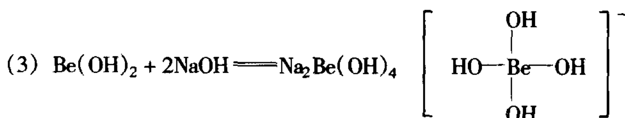

(4) $SO_3^{2-}+2S^{2-}+6H^+ = 3S\downarrow+3H_2O$

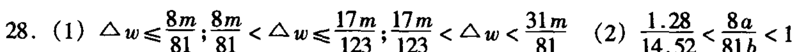
25. 
(1) $2C_2H_2+5O_2 \xrightarrow{点燃} 4CO_2+2H_2O$ 0.5 mol (2) HC⋮⋮CH


(3) $Ca(OH)_2+2CO_2 = Ca^{2+}+2HCO_3^-$ (4) Na_2CO_3 (5) 1:5

26. (1) Al(Si) 因为Al(Si)与NaOH溶液发生置换反应，氧化物、水化物加热失水成氧化物
(2) 单质为非金属元素，氧气
(3) 甲：Al_2O_3，SiO_2 乙：Na_2SiO_3，$NaAlO_2$ 丙 H_2O 丁 H_2SiO_3或$AlCl_3$

27. (1) 共价化合物 $BeCl_2 = Be^{2+}+2Cl^-$ (2) $BeCl_2+2HCl = H_2BeCl_4$ 正四面体 109°28′


(3) $Be(OH)_2+2NaOH = Na_2Be(OH)_4$ $\left[\begin{array}{c} OH \\ | \\ HO—Be—OH \\ | \\ OH \end{array}\right]^-$

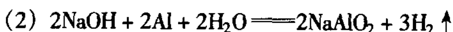
28. 
(1) $\triangle w \leqslant \frac{8m}{81}$；$\frac{8m}{81}<\triangle w \leqslant \frac{17m}{123}$；$\frac{17m}{123}<\triangle w<\frac{31m}{81}$ (2) $\frac{1.28}{14.52}<\frac{8a}{81b}<1$

加热时只有O_2放出。

$n(O_2)=1.28/32=0.04$ mol。$2Na_2O_2+2NaHCO_3 = 2NaOH+2Na_2CO_3+O_2$，反应后剩余$Na_2O_2$为：$[14.52-(78+84)\times2\times0.04]/78=0.02$ mol。$2Na_2O_2+2H_2O = 4NaOH+O_2$ 剩余Na_2O_2产生的O_2为$0.02/2=0.01$ mol。$NaOH+HCl = NaCl+H_2O$，NaOH消耗HCl为$2\times0.04+2\times0.02=0.12$ mol。$Na_2CO_3+2HCl = 2NaCl+CO_2+H_2O$。产生的$CO_2$为$[2.00\times0.14-0.12]/2=0.08$ mol。放出气体总体积为$(0.01+0.08)\times22.4=2.02$ L。

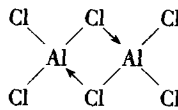
29. (1) NaOH，$CaCO_3$ (2) 1.38 g，1.6 g (3) 2.12 g，1.68 g

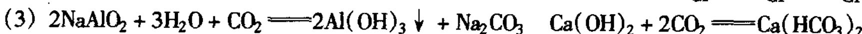
30. (1) NaOH 能溶解SiO_2，使被SiO_2包裹起来的铝也会充分反应


(2) $2NaOH+2Al+2H_2O = 2NaAlO_2+3H_2\uparrow$

(3) 设样品质量为m，气体体积为V L，$m(Al)=18PV/mRT$
(4) 含水蒸气而偏大 干燥或扣除测定温度所对应的饱和蒸气压

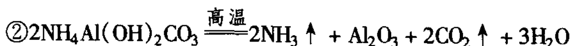
31.
(1) H_2 O_2 H_2S C_2H_2 CO_2 (2) Al_2S_3 $Na^+[:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{O}}:]^{2-}Na^+$




(3) $2NaAlO_2+3H_2O+CO_2 = 2Al(OH)_3\downarrow+Na_2CO_3$ $Ca(OH)_2+2CO_2 = Ca(HCO_3)_2$

32. (1) 若铝完全溶解，$m=36b-3a$ (2) 若铝只有部分溶解，$m=a-\frac{24b}{5}$

33.
①$(NH_4)_2SO_4+Al_2(SO_4)_3+8NH_4HCO_3 = 2NH_4Al(OH)_2CO_3\downarrow+6CO_2\uparrow+2H_2O+4(NH_4)_2SO_4$


②$2NH_4Al(OH)_2CO_3 \xlongequal{高温} 2NH_3\uparrow+Al_2O_3+2CO_2\uparrow+3H_2O$

34. ①K_2O_2是强氧化剂，K是还原剂，两者接触剧烈反应 ②$K_2O_2+2K=2K_2O$

35. (1) 甲法：$MgO+2HCl = MgCl_2+2H_2O$ 将浓缩结晶物$MgCl_2\cdot6H_2O$与NH_4Cl混合加热脱水：$MgCl_2\cdot6H_2O+NH_4Cl = MgCl_2+6H_2O+NH_3\uparrow+HCl\uparrow$ 将逸出的气体冷却，回收得NH_4Cl。

乙法：$MgO+C \xlongequal{高温} Mg+CO\uparrow$ 再用MnO_2与浓盐酸反应制得Cl_2：$MnO_2+4HCl(浓) \xlongequal{\triangle} MnCl_2+Cl_2\uparrow+2H_2O$ 再用Mg与Cl_2化合得无水$MgCl_2$

(2) 甲法经济效益高，原料利用率高，且NH_4Cl回收，能耗低；乙法能耗大，Cl_2需脱水。

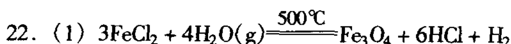
第六节

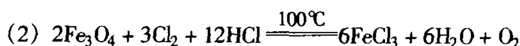
1．B　2．C　3．A　4．B　5．B、C　6．C　7．B　8．C、D　9．A　10．A、C　11．B　12．B　13．A
14．D　15．A、C　16．C、D　17．D　18．B

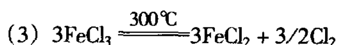
19．$c(FeBr_2) = 1.2\ mol/L$　Fe^{2+}先被氧化，然后是Br^-。

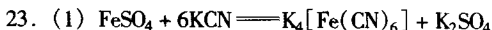
20．
$2CuSO_4 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow + 2NaHCO_3 + 2Na_2CO_3$

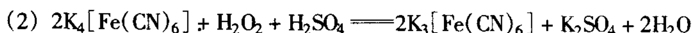
21．（1）中和过量硫酸　（2）3.25 mol/L　（3）Al_2O_3：0.050 0 mol；Fe_2O_3：0.050 0 mol

22．（1）
$3FeCl_2 + 4H_2O(g) \xlongequal{500℃} Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

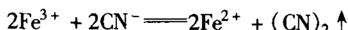
（2）
$2Fe_3O_4 + 3Cl_2 + 12HCl \xlongequal{100℃} 6FeCl_3 + 6H_2O + O_2$

（3）
$3FeCl_3 \xlongequal{300℃} 3FeCl_2 + 3/2Cl_2$

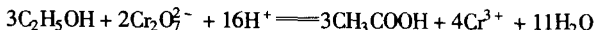
23．（1）
$FeSO_4 + 6KCN = K_4[Fe(CN)_6] + K_2SO_4$

（2）
$2K_4[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + H_2SO_4 = 2K_3[Fe(CN)_6] + K_2SO_4 + 2H_2O$

（3）因Fe^{3+}能将CN^-氧化，而Fe^{3+}被还原为Fe^{2+}，结果得不到赤血盐：

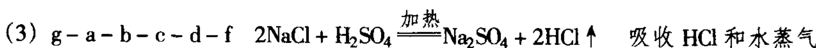

$2Fe^{3+} + 2CN^- = 2Fe^{2+} + (CN)_2\uparrow$

24．（1）设计一个洗气瓶，瓶中盛放酸性$K_2Cr_2O_7$溶液，让被检测者向其中吹气，现象是：酒后开车的人呼出的气体中含有酒精，使溶液由橙红色转化为绿色，有关反应的离子方程式为：


$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ = 3CH_3COOH + 4Cr^{3+} + 11H_2O$

（2）（3）（略）

25．（1）$Fe(OH)_3$　（2）X可以是E、H，Y可以是A、D

（3）
g－a－b－c－d－f　$2NaCl + H_2SO_4 \xlongequal{加热} Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$　吸收HCl和水蒸气

（4）$\dfrac{w_1 - w_2 - \dfrac{72w_3}{107}}{w_1} \times 100\%$

26．化合物中所含铁元素为：$\dfrac{2.4}{160} \times 2 - \dfrac{1.12}{56} = 0.01\ mol$

滤液所含盐为K_2SO_4，其中含K^+为$\dfrac{6.96}{174} \times 2 = 0.08\ mol$

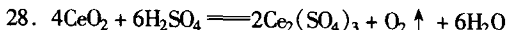
沉淀0.03 mol Fe^{2+}时，需加KOH：$2 \times 0.03 = 0.06\ mol$，故原化合物中含$K^+$为：

$0.08 - 0.06 = 0.02\ mol$，另一种元素必为非金属（显负价），其质量为：

$1.98 - (0.02 \times 39 + 0.01 \times 56) = 0.64\ g$

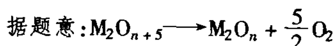
若铁为X，则钾为Y，Z为非金属，其相对原子质量为：$\dfrac{0.64}{0.04} = 16$，则Z为氧元素，化学式为K_2FeO_4

27．（1）A：CuO　B：NH_3　（2）甲：铜　乙：氮气

28．
$4CeO_2 + 6H_2SO_4 = 2Ce_2(SO_4)_3 + O_2\uparrow + 6H_2O$

29．
$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \xlongequal{氧化亚铁硫杆菌} 4Fe^{3+} + 2H_2O$

30．设该金属的两种氧化物分别为M_2O_n和M_2O_{n+5}

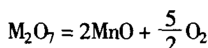

据题意：$M_2O_{n+5} \longrightarrow M_2O_n + \dfrac{5}{2}O_2$

$\dfrac{\dfrac{5}{2}O_2}{M_2O_{n+5}} \times 100\% = 36.06\%$　$M = \dfrac{51.15 - 5.77n}{0.721}$

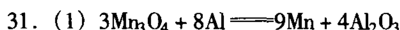
讨论：当$n = 1$时，$M = 62.92$　M可以是ⅠA或ⅠB元素，但它们都没有$n+5$的氧化态。

当$n = 2$时，$M = 54.92$　M可以是Mn，它有$n + 5 = 7$的氧化数。

当 $n=3$ 时, $M=46.92$ M可以是Ti,但它的最高氧化数是+4,不合题意。
所以,M为Mn。

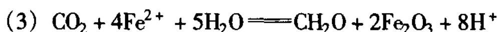


$$M_2O_7 = 2MnO + \frac{5}{2}O_2$$

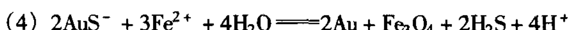


31. (1) $3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$

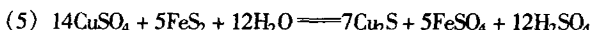
(2) $5CS_2 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 10S + 5CO_2 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 6H_2O$



(3) $CO_2 + 4Fe^{2+} + 5H_2O = CH_2O + 2Fe_2O_3 + 8H^+$



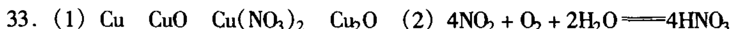
(4) $2AuS^- + 3Fe^{2+} + 4H_2O = 2Au + Fe_3O_4 + 2H_2S + 4H^+$



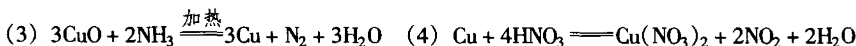
(5) $14CuSO_4 + 5FeS_2 + 12H_2O = 7Cu_2S + 5FeSO_4 + 12H_2SO_4$

(6) $7Fe_2(SO_4)_3 + FeS_2 + 8H_2O = 15FeSO_4 + 8H_2SO_4$

32. $2Hg + 2HClO = Hg_2OCl_2 + H_2O$ 碱式氧化汞或氯氧化汞

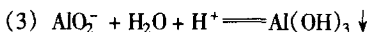


33. (1) Cu CuO $Cu(NO_3)_2$ Cu_2O (2) $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$



(3) $3CuO + 2NH_3 \xlongequal{加热} 3Cu + N_2 + 3H_2O$ (4) $Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

34. (1) Na_2CO_3 $Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2\uparrow$ (2) Na_2CrO_4 $NaAlO_2$, FeO

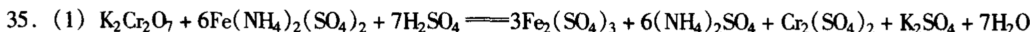


(3) $AlO_2^- + H_2O + H^+ = Al(OH)_3\downarrow$

(4) $2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$

(5) 产生大量 CO_2 气体,起到搅拌作用,使炉料疏松,增加同 O_2 的接触面,有利于反应进行

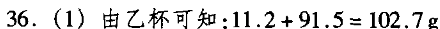
(6) 不能,因为在酸性条件下 Cl^- 要被 $Cr_2O_7^{2-}$ 氧化



35. (1) $K_2Cr_2O_7 + 6Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 6(NH_4)_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 7H_2O$

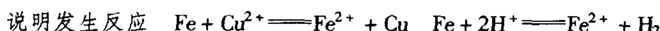
(2) $COD = 2.000\times10^{-4}mol/L \times \frac{6}{4} \times 32.00\,g/mol \times \left(\frac{1\,000\,mL}{20.00\,mL} \times 1\,000\,mg/g\right) = 480\,mg/L$

(3) 印染、造纸



36. (1) 由乙杯可知: $11.2 + 91.5 = 102.7\,g$

$\omega_{H_2} = 102.7 - 100 - 2.5 = 0.2\,g$(为放出 H_2 质量)



说明发生反应 $Fe + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu$ $Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$

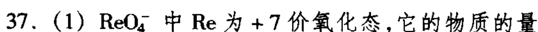
所以溶液中无 Cu^{2+},只是 $FeSO_4$ 溶液。

设甲烧杯中11.2 g混合物中含 $CuSO_4$ 为 x g,则 $11.2 - x + \frac{64x}{160} - \frac{56x}{160} = 8.00\,g$ $x = 3.37\,g$

所以22.4 g混合物中 $CuSO_4$ 的质量为: $3.37\times2 = 6.74\,g$

(2) 所以22.4 g混合物中含铁量 $= \frac{0.2}{2}\times56\times2 + \frac{6.74}{160}\times56 = 13.55\,g$ $\frac{13.55}{2}\times\frac{152}{56\times100}\times100\% = 18.4\%$

所以 $FeSO_4$ 溶液的质量分数为18.4%



37. (1) ReO_4^- 中Re为+7价氧化态,它的物质的量

$$n = \frac{26.65}{186.2} = 0.143\,4\,mol$$

在 $MnO_4^- \to Mn^{2+}$ 的变化中,1 mol MnO_4^- 共得到电子为

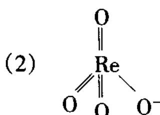
$$n = 0.020\,00\times11.45\times5 = 1.145\,mol$$

1 mol ReO_4^- 失去的电子为

$$n = \frac{1.145}{0.143\,1} = 8\,mol\ 电子$$

∴ 被还原后Re的氧化数为 $7-8=-1$

(2)



第三章

第一节

1. C 2. B 3. A 4. D 5. D 6. C 7. C 8. B 9. A 10. C 11. A 12. A 13. C 14. B 15. C 16. B 17. C 18. B、C 19. A、C 20. A 21. D 22. C 23. B 24. A 25. B、C

26. (1) 可以有多种联想方向,如从这些数据可想到甲烷、乙烯等有机物的组成等

(2) B与A成键,X可逐步取代B,推出A是碳元素;B是氢元素;X为卤素

(3) CH_2X_2　$\frac{\sqrt{6}a}{4}$　证明略

(4) CH_4 迅速汽化。设STP下,$\rho = 1\ g/mL$,$CH_4:H_2O = 1:7.6$

27. (1) $C_{11}H_{16}O_4$　4　(2) 6　图略　(3) $2^6 = 64$

(4) 使分子减小不饱和度的反应是加成反应,消去反应则相反(观察题给结构简式可得出分子中有6个不对称碳原子)

28. $C_xH_y(g) + \left(x + \frac{y}{4}\right)O_2(g) \xrightarrow{点燃} xCO_2(g) + \frac{y}{2}H_2O(g)$

则气体总体积变化与原烃体积之比为:$\frac{\Delta V}{V(烃)} = \frac{y}{4} - 1$

(1) 根据$\frac{\Delta V}{V(烃)} = \frac{y}{4} - 1$,当 $\Delta V = 0$ 时,$y = 4$。所以A为甲烷,分子式为 CH_4

(2) 设B为 $C_{n+1}H_{2n+4}$,C为 $C_{2n+1}H_{4n+4}$,B、C体积均为 V。

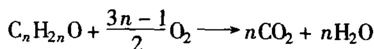
据$\frac{\Delta V}{V(烃)} = \frac{y}{4} - 1$可得出以下两式:

由B:$\frac{4}{V} = \frac{2n+4}{4} - 1$;由C:$\frac{(V+30)\times 0.25}{V} = \frac{2n+4}{4} - 1$。

解得:$V = 2, n = 4$

所以B为 C_5H_{12},C为 C_9H_{20},A、B、C体积均为2 mL

29. (1) 设A醛分子式为 $C_nH_{2n}O$,则有:

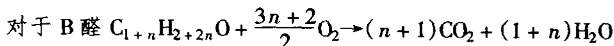


$$C_nH_{2n}O + \frac{3n-1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + nH_2O$$

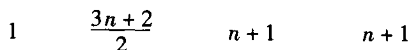
$$1 \qquad \frac{3n-1}{2} \qquad n \qquad n$$

则有:$1 + \frac{3n-1}{2} = 2n$,解得 $n = 1$,所以A为甲醛,其结构简式为HCHO

(2) 根据一元饱和醛的组成特点(化学知识背景),又因为A为甲醛,碳原子数为1,故可设B、C的化学式分别为 $C_{1+n}H_{2+2n}O$,$C_{1+2n}H_{2+4n}O$(提炼数学方法),并设取各种醛的体积为 a mL,则有:

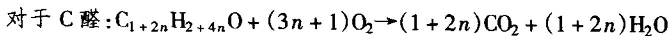


对于B醛 $C_{1+n}H_{2+2n}O + \frac{3n+2}{2}O_2 \rightarrow (n+1)CO_2 + (1+n)H_2O$



$$1 \qquad \frac{3n+2}{2} \qquad n+1 \qquad n+1$$

$\Delta V = \frac{n}{2}$　$1:\frac{n}{2} = a:3$　即 $na = 6$……(1)



对于C醛:$C_{1+2n}H_{2+4n}O + (3n+1)O_2 \rightarrow (1+2n)CO_2 + (1+2n)H_2O$

$$1 \qquad 3n+1 \qquad 1+2n \qquad 1+2n$$

a mL C醛反应后总体积为$(a + 28 + an)$,那么有

$(a + 28 + an)/(a + 28) = 1.2$　即 $na - 0.2a = 5.6$……(2)

解联立方程(1)(2)可得 $a=2,n=3$。

所以 B 为 $CH_3CH_2CH_2CHO$(或 $CH_3-CH(CH_3)CHO$),C 的分子式为 $C_7H_{14}O$。所取各种醛的体积为 2 mL

[有的同学计算时没有用体积差法,认为每种情况下氧气和醛都已完全反应(实际上氧气是过量的,不用体积差法是无法计算的),会得出错误答案甲醛、乙醛和丙醛]

30. 吗啡分子中碳、氢、氮、氧的原子数之比为

$$C:H:N:O=\frac{1.58}{12}:\frac{6.67}{1}:\frac{4.91}{14}:\frac{16.84}{16}=5.965:6.67:0.35:1.05=17:19:1:3$$

$(C_{17}H_{19}NO_3)_n<300$ 即 $285n<300\Rightarrow n=1\Rightarrow M=285n=285$

故吗啡分子式是 $C_{17}H_{19}NO_3$,相对分子质量为 285。

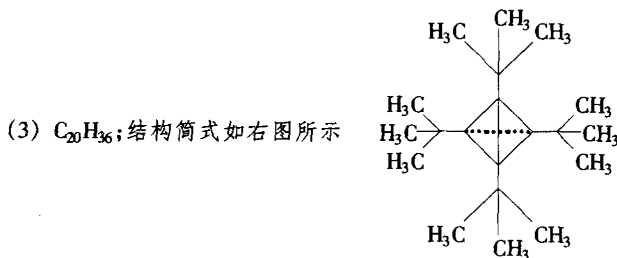
再求海洛因的分子式和相对分子质量:

由质量守恒定律可得到:海洛因的相对分子质量为:$285+2\times60-2\times18=369$,再由原子数守恒可得出海洛因的分子式为 $C_{21}H_{23}O_5N$。

[如果注意到吗啡是含 N 的有机物,分子中含氮原子数较少(类似于含氧衍生物),那么还有一种更简便的分析推理方法,由于吗啡的相对分子质量小于 300,且氮的质量分数只有 4.91%,可推出吗啡分子中必定只有一个氮原子,进而可计算出吗啡的相对分子质量为 285。进一步就可算出吗啡分子中碳原子数为 17,氢原子数为 19,氧原子数为 3。所以分子式为 $C_{17}H_{19}NO_3$]

31. (1) C_4H_4 (2) Br—CH_2—CH(Br)—CH_2—Br　Br—CH(Br)—CH(CH_3)—CH_3　Br—CH_2—CBr$(CH_3)_2$

(3) $C_{20}H_{36}$;结构简式如右图所示



32. (1) (C)(A)(B) (2) [结构式:苯环上连有 NH_2、CH_3、COOH] 或其位置异构体。

33. CH_3CH_2CO—NH—CH_2CH_2—OH(提示:已知组成元素有 C、H、O、N 四种,根据这些元素原子在有机物中的成键规律可知,每个 C 原子成键数为 4,H、N、O 的成键数分别为 1、3、2,用这一点从图中找出 C 原子有 5 个,H 原子有 11 个,N 原子有 1 个,O 原子有 2 个,化学式为 $C_5H_{11}NO_2$)

34. 化学式为 $Cu_2C_8H_{16}O_{10}$,结构简式为 $Cu_2(CH_3COO)_4\cdot2H_2O$。[提示:观察结构简式图可知,由于 C 原子最多形成四个共价键,所以中间的两个原子必定是 Cu,所以该化合物的化学式为$(C_4H_8O_5Cu)_2$。由于题给结构图中不包含 H 原子,且这种物质是含结晶水的有机羧酸的铜盐,所以图中上、下两个应为水分子,两侧四个为相同的羧酸根离子,第 4 个羧酸根离子含有两个 C 原子,应为乙酸根离子]

35. (1) A、C (2) ①将—CHO 还原为—CH_2OH ②将—CH_2OH 氧化为—CHO

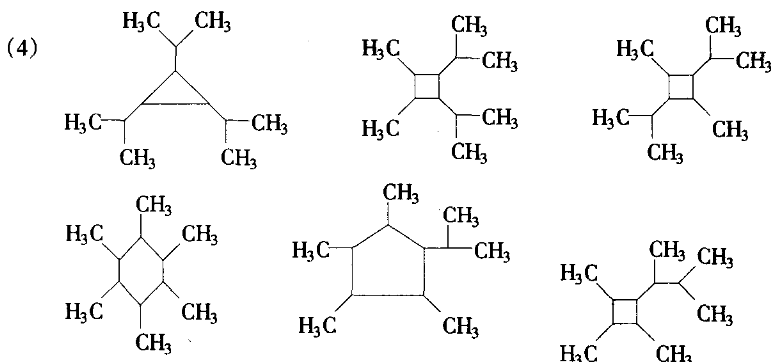
36. (1) 抓住每种碳原子连接的氢原子数,可求得 $n_0=3n_1+2n_2+n_3$。从烷烃分子中碳原子数与氢原子数之间的关系入手,可得出:$n_0=2(n_1+n_2+n_3+n_4)+2$

(2) n_1 相当于甲基数,每增加一个支链相当于增加一个甲基。那么,每个—CH—要增加一个支链,每个—C—要增加二个支链。所以有:$n_1=2+n_3+2n_4$

(3) 已知 $n_2=n_3=n_4=1$，仲碳、叔碳和季碳可构成如下三种结构：—CH₂—CH—C—、—CH—CH₂—C—、—CH—C—CH₂—，对应的就有以下三种可能的结构简式：

$CH_3CH_2CH(CH_3)C(CH_3)_2CH_3$、$CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2CH_3$、$CH_3CH(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3$

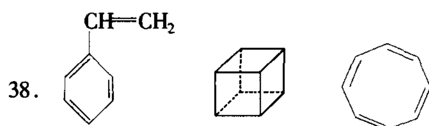
(4)



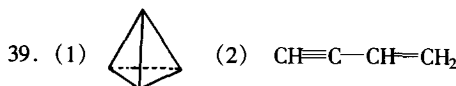
(5) 立方烷。 (6) ①n ②$7.5n$ ③$\frac{6a}{9a+2b+c}$

37. 12

38.

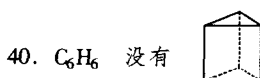


39. (1)



(2) $CH\equiv C—CH═CH_2$

40. C_6H_6 没有



41. (1) C

(2) ①烷烃 烯烃 ②因为相同条件下体积之比等于物质的量比， ∵ $V_{烷}=V_{(H_2O)}-V_{(CO_2)}$ $V_{烯}=V_{(H_2O)}-V_{(CO_2)}=0$ 而 $V_{炔}=V_{(CO_2)}-V_{(H_2O)}$ 又因为 $V_{(H_2O)}>V_{(CO_2)}$ 故为烷和烯两类烃
③7:3

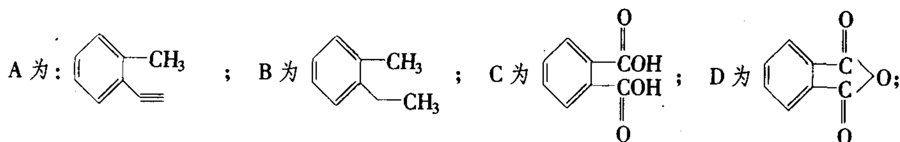
42. ①CH_4 与 CH_3CH_3 ②$CH_2═CH_2$ 与 $CH\equiv C—CH_2—CH_3$
③$CH_2═CH_2$ 与 $CH_2═CH—CH═CH_2$

43. (1) 减小 (2) $2n=m$ (3) 烷 羧酸或酯

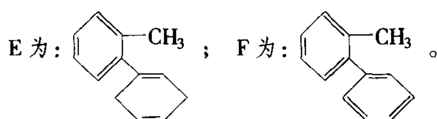
44. (1) 3 (2) 6

45. A的不饱和度为6，分子内可能含有苯环，除去苯环4个不饱和度，还有2个不饱和度，可以含炔键或两个烯键，或相应的碳环。与 $Cu(NH_3)_2Cl$ 水溶液反应生成红色沉淀，说明分子内具有 —C≡CH 基团，从B和C的反应可知A为含邻二取代苯。

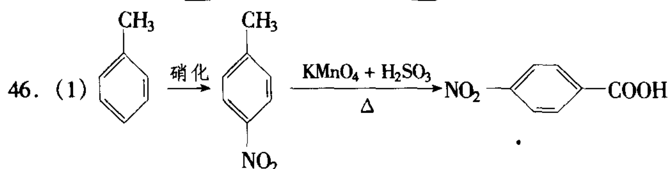
A～E的结构简式为：



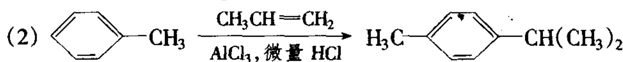
E 为：; F 为：。



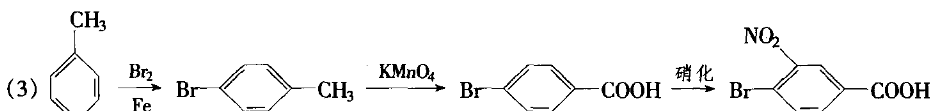
46. (1)



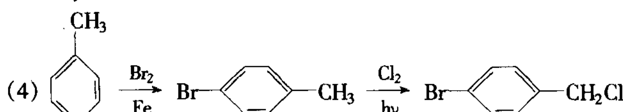
(2)



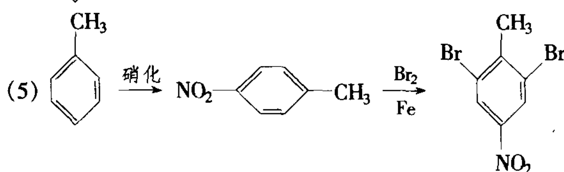
(3)



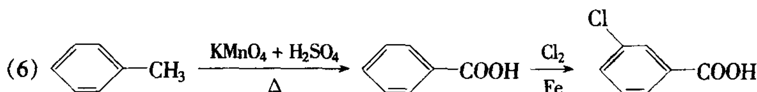
(4)



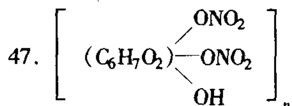
(5)



(6)



47.



48. A: CH_4O 与 C_4H_8O 或 C_2H_4O; B: C_3H_8O

49. (1) 0.3% (2) 35.892 (3) 28 833

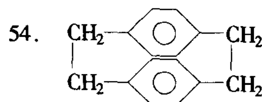
50. CH_2OHCH_2OH

51. (1) 无 (2) 144 (3) $C_7H_6O_2$

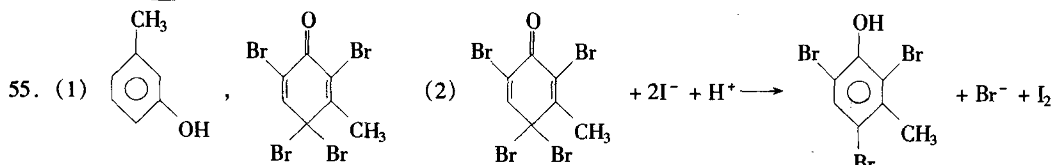
52. $(CH_3)_3-C-O-CH_3$

53. (1) 1.1×10^3mol (2) 用碱反滴 HAc 来测定 (3) 将酯蒸出，使反应向生成酯的方向移动

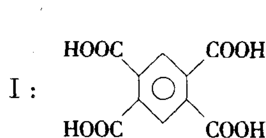
54.

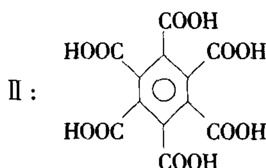


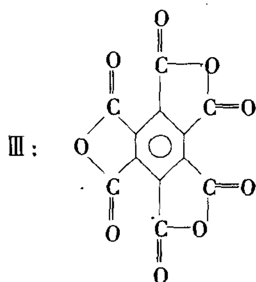
55. (1) ，(2)

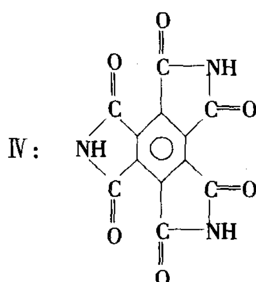


56. 提示：设Ⅲ为 $C_xO_y\Rightarrow(C_4O_3)_n$，相对分子质量为 $96n$，则Ⅱ的相对分子质量为 $114n$，又Ⅲ + $H_2O\rightarrow$Ⅱ，Ⅲ + $NH_3\rightarrow$Ⅳ，故Ⅲ是酸酐，Ⅳ是二酰胺，以相同的物质的量比反应，相对分子质量差 3，故 $n=3$

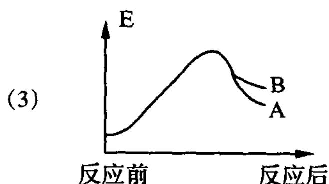
Ⅰ: 

Ⅱ: 

Ⅲ: 

Ⅳ: 

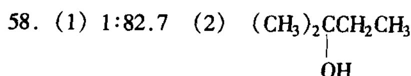
57. (1) $CH_3(CH_2)_5CH=CH-CH=CH_2$ (2) $CH_2=CH-CH=CH_2$

(3) 

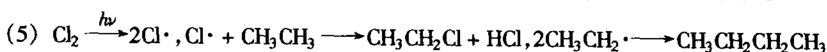
58. (1) 1:82.7 (2) $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$

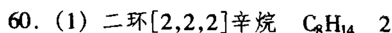
59. (1) 因 $E_{Cl-Cl} < E_{C-H}$,且紫外线能量 $E = h\nu < E_{C-H}$,故 CH_4 不解离 (2) 106

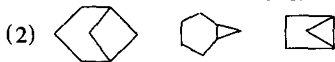
(3) ③$CH_3\cdot$、$Cl\cdot$两种自由基较活泼,存在时间较短,且 Cl_2 是大量的,故 $CH_3\cdot$与 $Cl\cdot$碰撞机会较少,反应生成 CH_3Cl 的机会就很少了

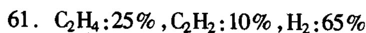


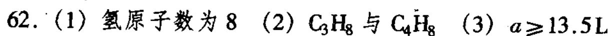
(4) ①$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$,$2Cl\cdot \xrightarrow{黑暗} Cl_2$,故与 CH_4 不反应 ②$CH_4 \xrightarrow{h\nu}$不产生自由基

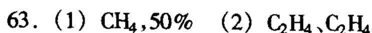

(5) $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$,$Cl\cdot + CH_3CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + HCl$,$2CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$

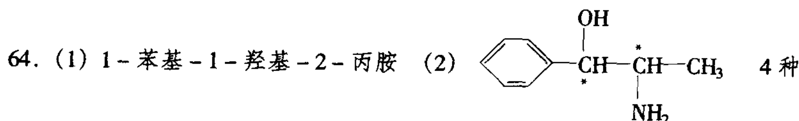

60. (1) 二环[2,2,2]辛烷 C_8H_{14} 2

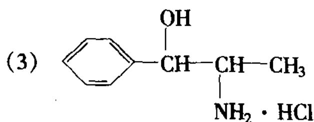
(2) 

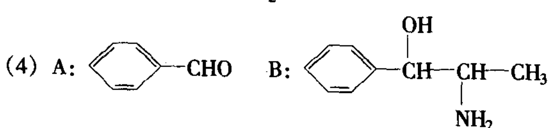

61. C_2H_4:25%,C_2H_2:10%,H_2:65%

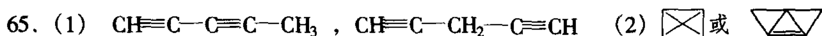

62. (1) 氢原子数为 8 (2) C_3H_8 与 C_4H_8 (3) $a \geq 13.5L$


63. (1) CH_4,50% (2) C_2H_4、C_2H_4


64. (1) 1-苯基-1-羟基-2-丙胺 (2) 4种

(3) 

(4) A: 

65. (1) CH≡C—C≡C—CH_3 , CH≡C—CH_2—C≡CH (2)  或

(3) 中间三个碳原子 sp 杂化,两端两个碳原子 sp^2 杂化;共平面 π 键是 π_5^5 和 π_3^3(互相垂直);不共平面 π 键是两个 π_4^4(互相垂直)

(4) ②不共平面,4 个碳原子 sp 杂化,两端两个 π 键只能垂直 ③也不共平面,中间碳原子 sp 杂化,两个三角形面垂直

(5) ④相对更稳定些,三元环的张力比⑤小(sp^2 对 sp)

(6)

66. (1) 乙醇的熔沸点较高,酸性较弱。主要是由于乙醇分子中有氢键的存在

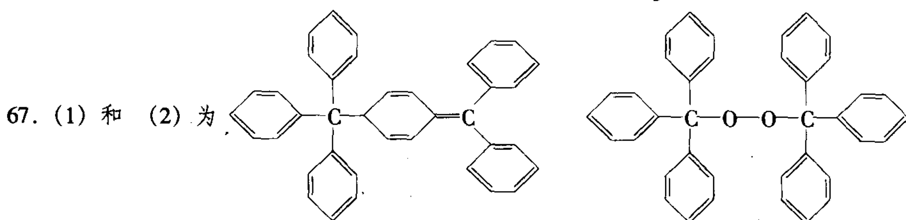
(2) 用 NaOH 溶液洗涤。$CH_3CH_2SH + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2SNa + H_2O$

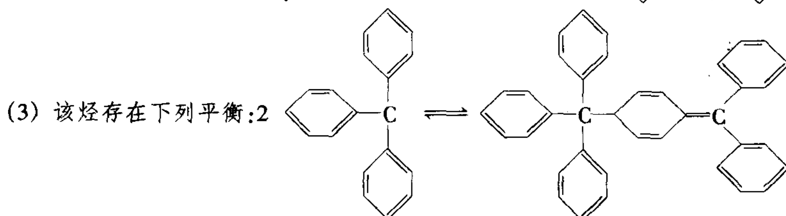
(3) $(2a+2b)CH_3CH_2SH + (9a+10b)O_2 \longrightarrow (4a+4b)CO_2 + 2aSO_2 + 2bSO_3 + (6a+6b)H_2O$

(4) ①$CH_3CH_2SH + HCOOH \longrightarrow HCOSCH_2CH_3 + H_2O$

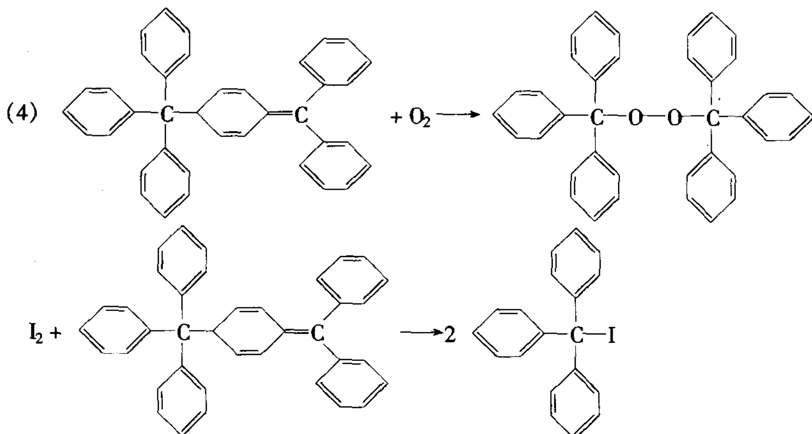
② $CH_3—CH═CH_2 + H_2S \longrightarrow CH_3—CH(SH)—CH_3$

③$CH_3—CH_2—CH(SH)—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH═CH—CH_3 + H_2S$

67. (1) 和 (2) 为 

(3) 该烃存在下列平衡:2 

存在稳定的自由基,故有色。当它的三聚物被氧化生成过氧化物后则无色。因氧化平衡不断左移,又生成自由基,再氧化,直到自由基完全消耗完,最终无色。

(4) 

68. (1) 一般采用稀醋酸中和,使反应后混合液 pH<4,后分出油层(有机层),洗涤,干燥,减压分馏即可

(2) 向乙酰乙酸乙酯产物中滴入 $FeCl_3$ 溶液即有紫红色出现，说明烯醇式存在，然后在溶液内再加 Br_2/CCl_4 至 $FeCl_3$ 的显色消失，片刻后，紫红色再现。原有的烯醇式被破坏后，酮式又重排，生成新的一定量(约 7%)的烯醇式，故又显色

69. (1) 设伯、仲、季碳原子各有 x、y、z，$x+y+z=m$，$3x+2y=2m+2$；考虑仲碳原子，若 $y=0$，则 $z=(m-2)/3$，若 y 尽可能大，由于仲碳原子必介于两季原子间，则 $y=z-1$，$z=(m-1)/4$，即 $(m-1)/4\leqslant z\leqslant(m-2)/3$

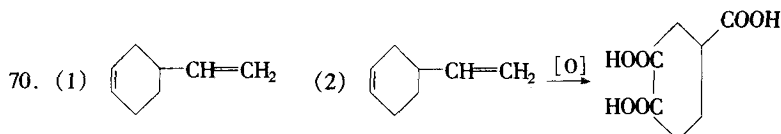
(2) 令 $m=13$，$3\leqslant z\leqslant 3/11$，故 $z=3$，$y=2$，$x=8$；$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$

(3) 令 $m=16$，$15/4\leqslant z\leqslant 14/3$，$z=4$，$y=3$，$x=10$；共有 3 种

(4) 令 $m=20$，$19/4\leqslant z\leqslant 6$，$z=6$，$y=0$，$x=14$，或 $z=5$，$y=3$，$x=12$；共 11 种

(5) $z=(m-1)/4$ 可得通式：$C_{4a+1}H_{8a+4}$

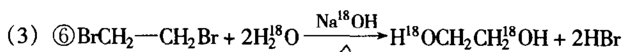
70. (1)



71. (1) A 为 CH_3CH_2OH　B 为 CH_3CHO　C 为 CH_3COOH　D 为 CH_2═CH_2

(2) ①取代反应　④消去反应　⑤加成以应

(3) ⑥



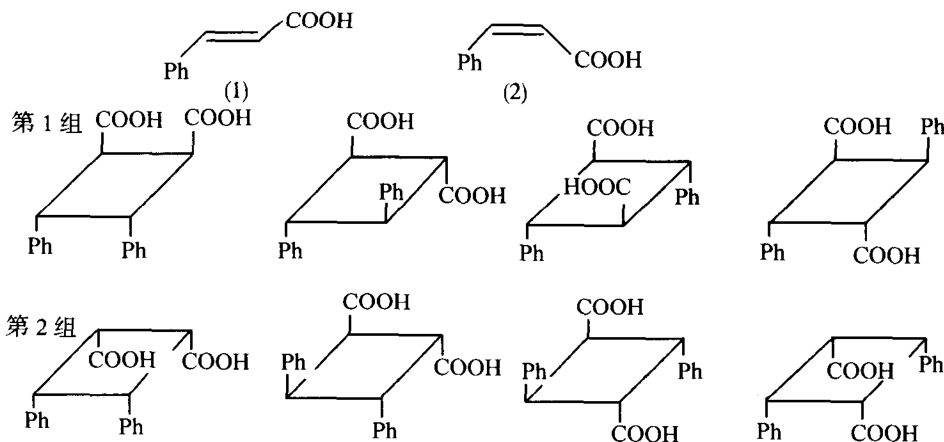
$$BrCH_2—CH_2Br+2H_2^{18}O\xrightarrow[\triangle]{Na^{18}OH}H^{18}OCH_2CH_2^{18}OH+2HBr$$

⑦

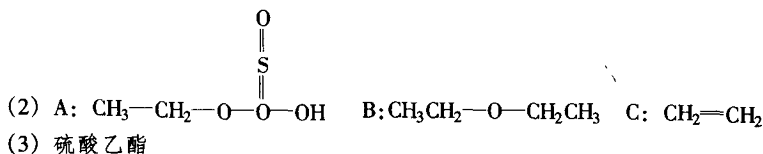
$$H^{18}OCH_2CH_2^{18}OH+2CH_3COOH\underset{\triangle}{\overset{流硫酸}{\rightleftharpoons}}CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}{}^{18}OCH_2CH_2^{18}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3+2H_2O$$

72. (1) A 为 $PhCH_2CH_2COOH$　B 和 C 是 $PhCHClCH_2COOH$、$PhCH_2CHClCOOH$　D、E 的结构简式分别为下列(1)(2)。

(2) D、E 双聚后分别生成下列物质：



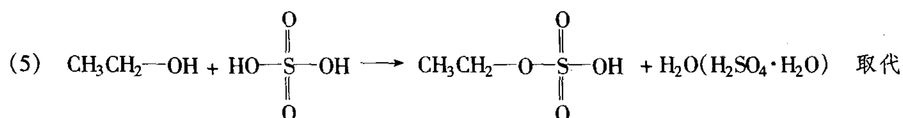
73. (1) 乙醇进入浓硫酸后会与硫酸发生酯化反应形成 A，后者溶于浓硫酸而存在于浓硫酸中

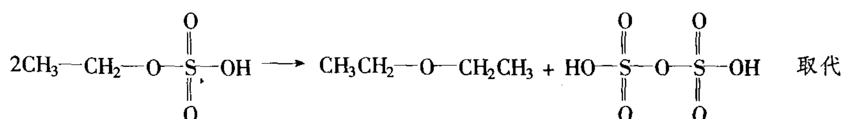


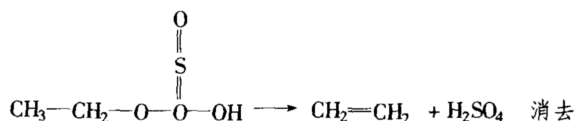
(2) A: $CH_3—CH_2—O—\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}—OH$　B: $CH_3CH_2—O—CH_2CH_3$　C: CH_2═CH_2

(3) 硫酸乙酯

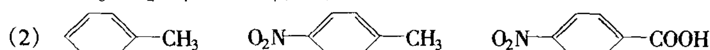
(4) 酸性、吸水性(脱水性)、催化剂

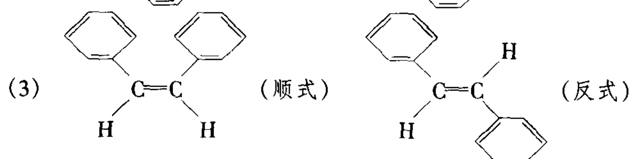
(5) 

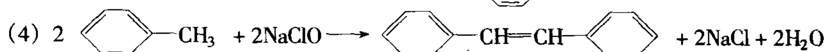


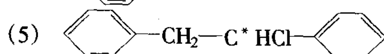


74. (1) $HNO_3—H_2SO_4$ $KMnO_4(H^+)$ Fe—HCl

(2) 

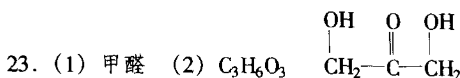
(3) 

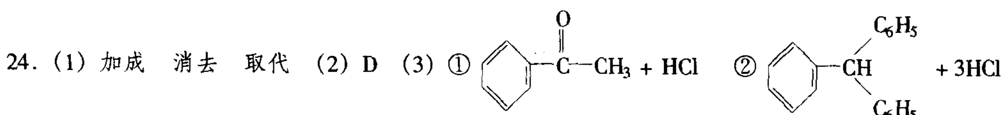
(4) 

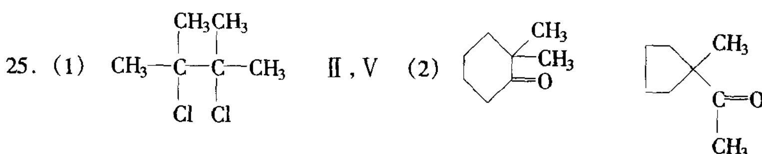
(5) 

第二节

1. C 2. D 3. A 4. B 5. D 6. D 7. A 8. A 9. D 10. D 11. B 12. B、D 13. B、D 14. B 15. B 16. D 17. D 18. C、D 19. B 20. C 21. D 22. B

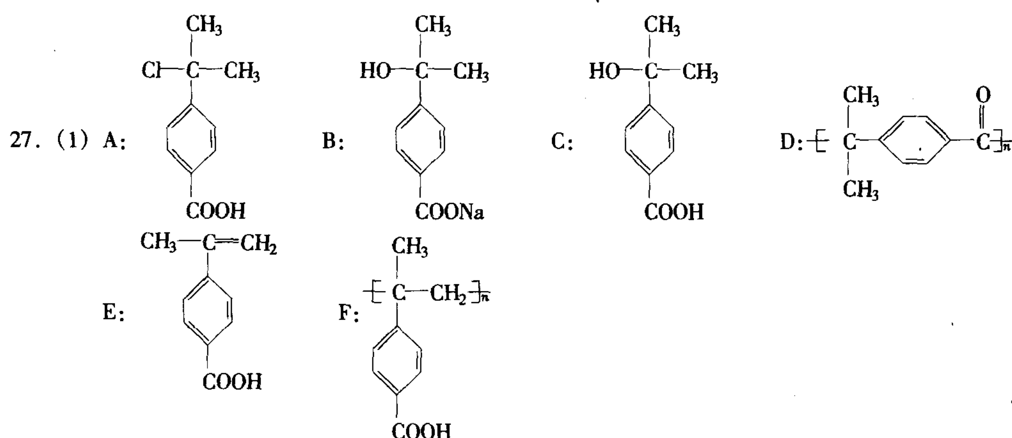
23. (1) 甲醛 (2) $C_3H_6O_3$ 

24. (1) 加成 消去 取代 (2) D (3) 

25. (1) 

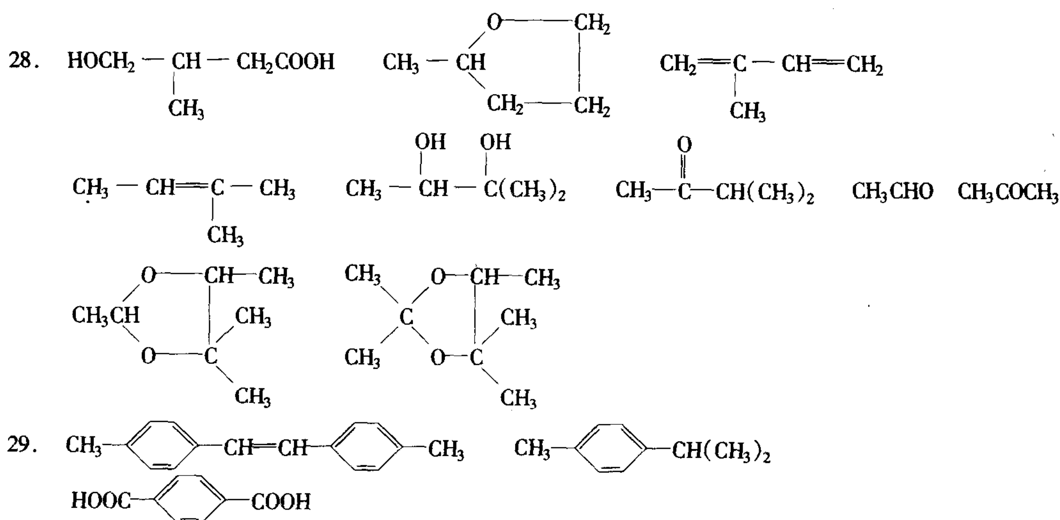
26.

27. (1)

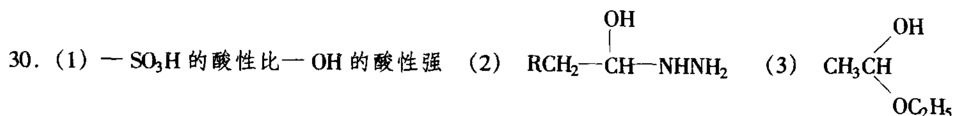


(2) A→B：取代；C→D：缩聚；C→E：消去；E→F：加聚。

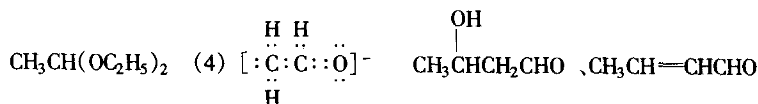
28.



29.



30.

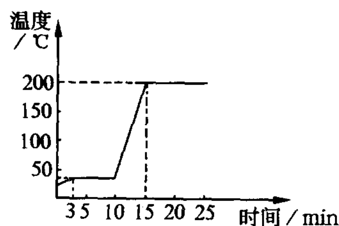


(1) $-SO_3H$ 的酸性比 $-OH$ 的酸性强　(2) $RCH_2-CH(OH)-NHNH_2$　(3) $CH_3CH(OH)(OC_2H_5)$

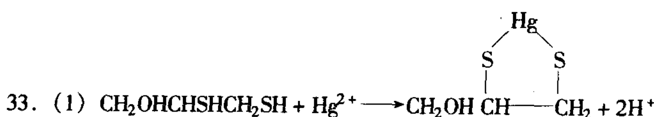
$CH_3CH(OC_2H_5)_2$　(4) $[:\ddot{C}(H)_2:\ddot{C}(H)::\ddot{O}]^-$　$CH_3CH(OH)CH_2CHO$、$CH_3CH=CHCHO$

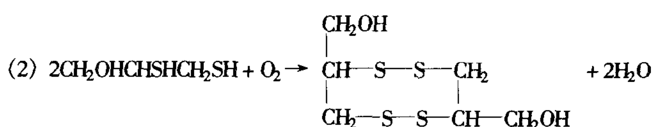
31. 先加 $KMnO_4$ 溶液，再加稀硫酸（酸化），使甲苯氧化成苯甲酸，振荡，再加 NaOH 溶液，振荡后分液，取上层。由于苯甲酸易溶于苯，故需转变成水溶性的苯甲酸钠

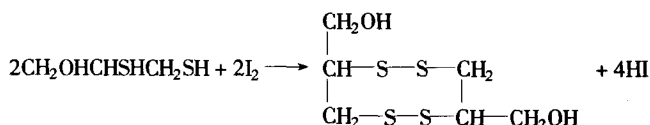
32. 蒸馏烧瓶、冷凝管、温度计、酒精灯、带铁圈、铁夹的铁架台、接受器、石棉网、导管等



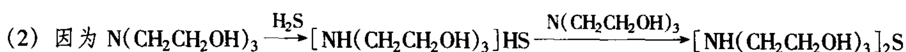
33. (1)

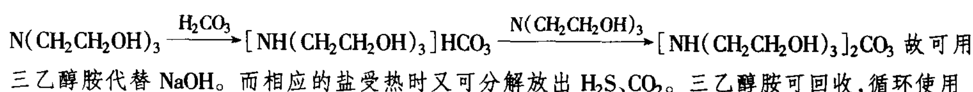


(2) 

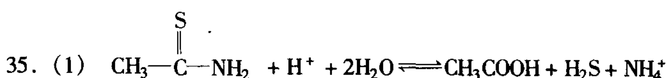


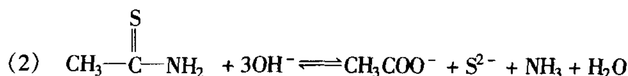
34．(1) $-CH_2CH_2OH$ 取代 NH_3 中的$-H$，降低了键的极性，从而降低了氮原子上孤电子对的碱性，三乙醇胺比氨分子间有更强的氢键与范德华力

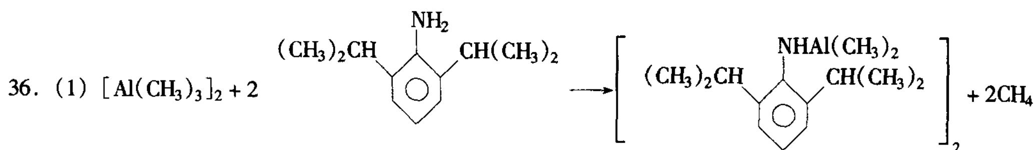
(2) 因为 

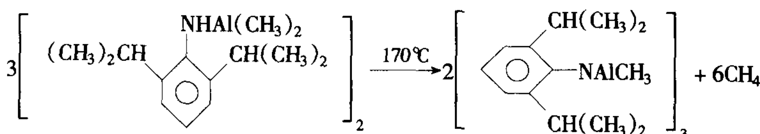


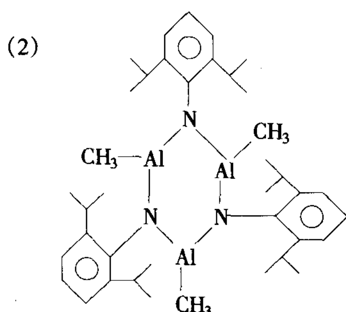
三乙醇胺代替 NaOH。而相应的盐受热时又可分解放出 H_2S、CO_2。三乙醇胺可回收，循环使用

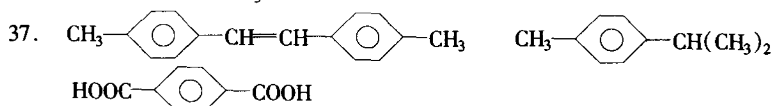
35．(1) 

(2) 

36．(1) 



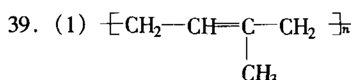
(2) 

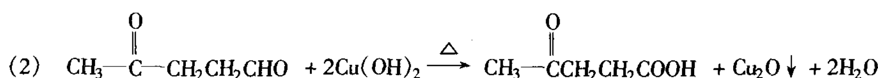
37． 

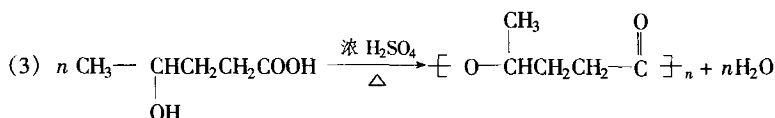
38．(1) 5 种：CH_4 与 $C_3H_4O_2$，C_2H_6 与 $C_2H_2O_2$，C_2H_2 与 $C_3H_6O_2$，C_3H_6 与 CH_2O_2，C_2H_4 与 $C_2H_4O_2$

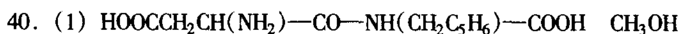
(2) ①C_2H_2　$C_2H_6O_2$　②C_2H_4　$C_2H_4O_2$

(3) ①$\frac{5}{2}a$　②$18a \sim 54a$(g)

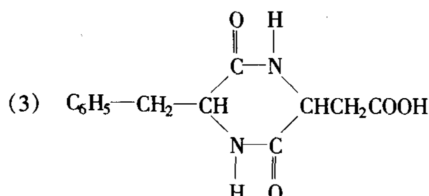
39. (1) 

(2) 

(3) 

40. (1) 
$HOOCCH_2CH(NH_2)—CO—NH(CH_2C_5H_6)—COOH$　CH_3OH

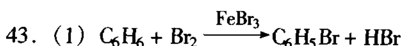
(2)
$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$　$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$　CH_3OH

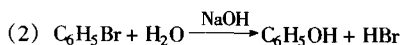
(3) 

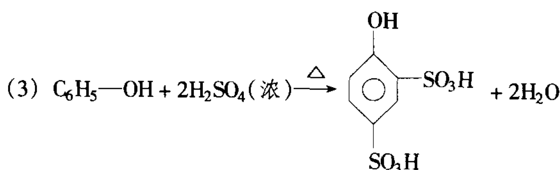
41. 利用同位素示踪原子法。将 $CH_3CO^{18}OH$ 与 C_2H_5OH 在催化剂作用下发生反应，若生成的酯中无 ^{18}O，生成的水中有 ^{18}O，说明反应按途径（Ⅰ）进行。若生成的酯和水中均有 ^{18}O，说明反应按途径（Ⅱ）进行。

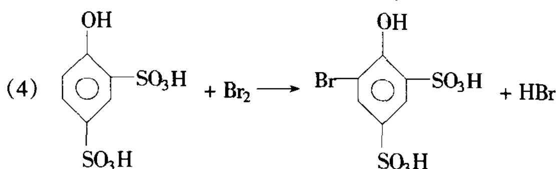
42.
(1) $C_9H_{10}O_2$　(2) 4

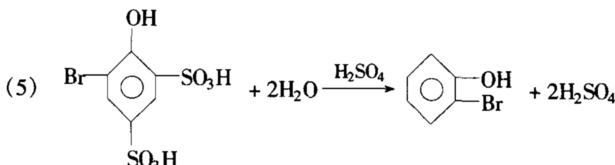
(3) HO—Ph—CH_2CH_2CHO（或邻位）（能跟三氯化铁作用显紫色，应具有酚的结构；能与新制氢氧化铜在加热条件下反应产生砖红色沉淀，说明分子结构中具有醛基）

43. (1) 
$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$

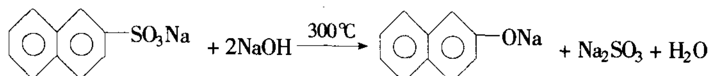
(2) 
$C_6H_5Br + H_2O \xrightarrow{NaOH} C_6H_5OH + HBr$

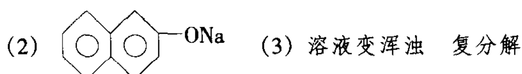
(3) 

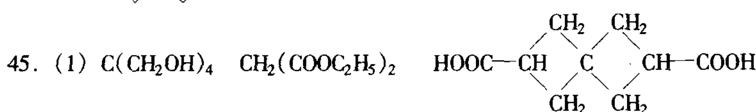
(4) 

(5) 

44. (1) 磺化（或取代）　盐酸（或硫酸）



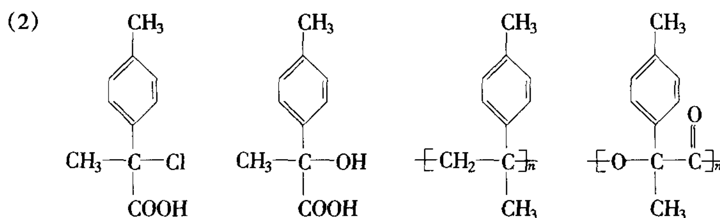

(2) ONa　(3) 溶液变浑浊　复分解


45. (1) $C(CH_2OH)_4$　$CH_2(COOC_2H_5)_2$　HOOC—CH　C　CH—COOH

(2) $CH_3CHO + 3HCHO \longrightarrow (HOCH_2)_3CCHO$(从题给反应①中只有一个甲醛跟乙醛反应，要想到乙醛分子中—CH_3 上有 3 个 H 原子，所以最多可跟 3 个甲醛分子反应)

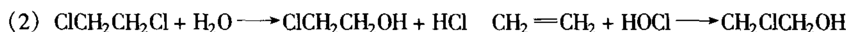
46. (1) 芳香酸、芳香醇类

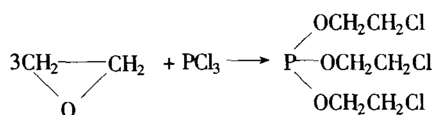
(2)



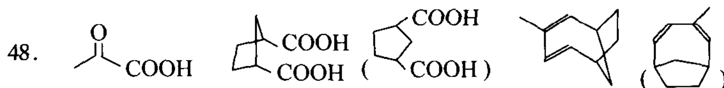
(A 在氢氧化钠水溶液中加热时会同时发生水解反应和中和反应、浓硫酸作用下加热可发生消去反应。相对分子质量为 198.5，分子中可能有氯原子)

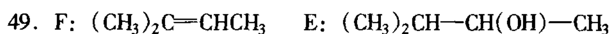
47. (1) A　B　D　C


(2) $ClCH_2CH_2Cl + H_2O \longrightarrow ClCH_2CH_2OH + HCl$　$CH_2{=}CH_2 + HOCl \longrightarrow CH_2ClCH_2OH$

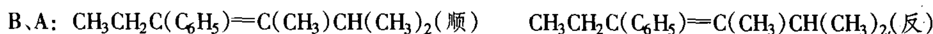

$3CH_2{-}CH_2$ (O) $+ PCl_3 \longrightarrow P(OCH_2CH_2Cl)_3$

(3) $ClCH_2CH_2Cl$　$ClCH_2CH_2PO(OH)_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + ClPO(OH)_2$

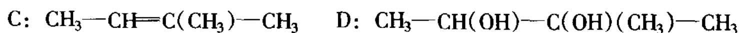
48. 

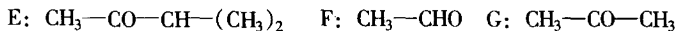

49. F: $(CH_3)_2C{=}CHCH_3$　E: $(CH_3)_2CH{-}CH(OH){-}CH_3$

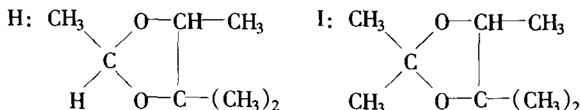
D: $(CH_3)_2CH{-}CO{-}CH_3$　C: $C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$


B、A: $CH_3CH_2C(C_6H_5){=}C(CH_3)CH(CH_3)_2$(顺)　$CH_3CH_2C(C_6H_5){=}C(CH_3)CH(CH_3)_2$(反)

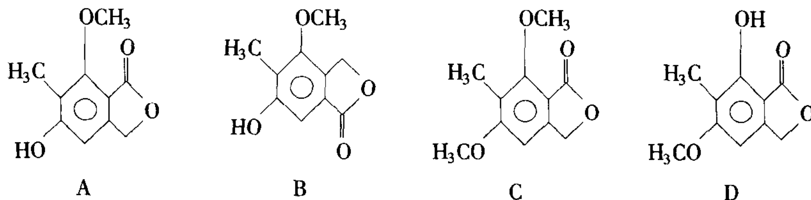
50. A: $HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}OH$　B: $CH_2{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$

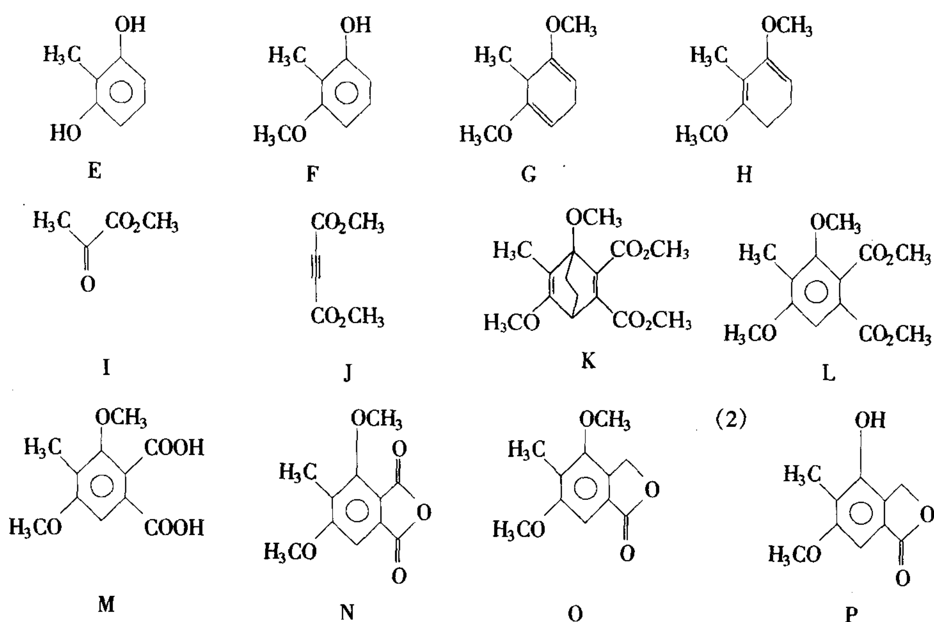

C: $CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_3$　D: $CH_3{-}CH(OH){-}C(OH)(CH_3){-}CH_3$

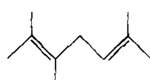

E: $CH_3{-}CO{-}CH{-}(CH_3)_2$　F: $CH_3{-}CHO$　G: $CH_3{-}CO{-}CH_3$

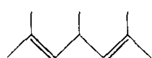


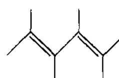
51. (1)

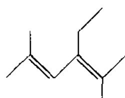


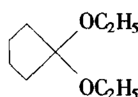
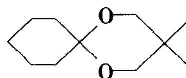
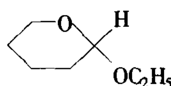


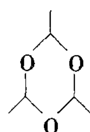
52. 有4种。 2,3,6－三甲基－2,5－庚二烯

 2,4,6－三甲基－2,5－庚二烯

 2,3,4,5－四甲基－2,4－己二烯

 2,5－二甲基－3－乙基－2,4－己二烯

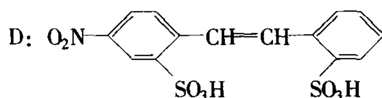
53. (1) A:  (2) B:  (3) C: 

(4) D:  (5) E: $CH_3CH_2COOCH(C_2H_5)OCH_2CH_2CH_3$

第三节

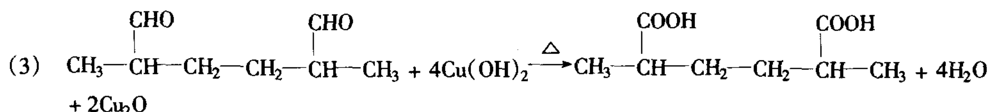
1. C、D 2. B、C 3. B 4. B 5. C 6. C 7. D 8. B 9. C 10. D 11. A 12. C 13. B 14. B 15. A、D 16. A、C 17. A、D 18. C 19. C

20. A: $C_6H_5-CH_3$　B: $CH_3-C_6H_4-NO_2$　C: $CH_3-C_6H_3(SO_3H)-NO_2$

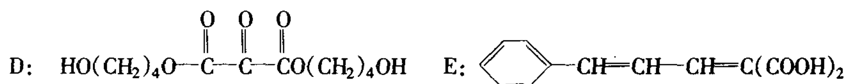
D: 

21. (1) $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$　$CH_3-\underset{}{C}(COOCH_3)=CH-CH=C(COOCH_3)-CH_3$

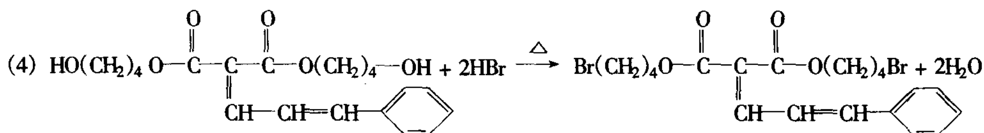
(2) 酯化反应　加聚反应

(3) 

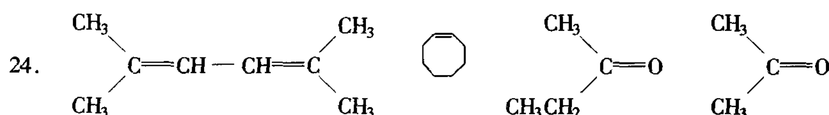
22. (1) A　(2) C: $\underset{CHO}{CHO}$　B: $\text{-[}C(=O)-C(=CH-CH=CH-C_6H_5)-C(=O)-O(CH_2)_4O\text{]}_n$



(3) 取代　加成

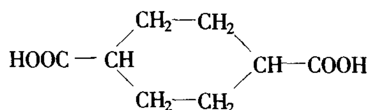
(4) 

23. $CH_3COCH_2COOCH_2CH_3$

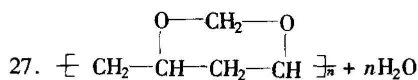
24. 

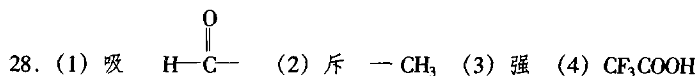
25.

26. (1) $(H_5C_2OOC)_2CH-CH_2CH_2-CH(COOC_2H_5)_2$　$(H_5C_2OOC)_2C\langle{}^{CH_2CH_2}_{CH_2CH_2}\rangle C(COOC_2H_5)_2$



(2) 取代

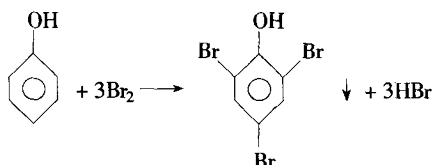
27. 

28. 

29. (1) HO—C₆H₄—$COOCH_3$ 　 C₆H₅ONa 　 HCHO 　 2,4,6-三溴苯酚

(2) HO—C₆H₄—$COOCH_3$ + 2NaOH $\xrightarrow{\triangle}$ NaO—C₆H₄—COONa + CH_3OH + H_2O

$HCOOH + CH_3OH \xrightarrow[\triangle]{H^+} HCOOCH_3 + H_2O$

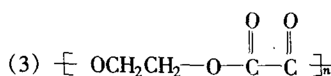


30. $S(CH_2CH_2OH)_2 + SOCl_2 \longrightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2 + SO_2 + H_2O$

31. (1) $2ClCH_2COO^- - 2e^- = CH_2ClCH_2Cl + 2CO_2\uparrow$ 　 $2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$

(2) $CH_2ClCH_2Cl + 2KOH \xrightarrow{\triangle} CH_2OHCH_2OH + 2KCl$

$CH_2OHCH_2OH + O_2 \xrightarrow{催化剂}$ OHC—CHO $+ 2H_2O$

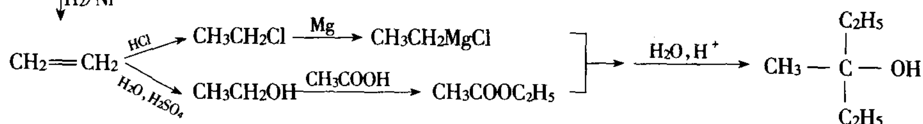
(3) 

32. $CH_3OH \xrightarrow{HI} CH_3I \xrightarrow{Mg} CH_3MgI \xrightarrow{HCHO} CH_3CH_2OMgI \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CHO \xrightarrow{CH_3MgI}$

$(CH_3)_2CHOMgI \xrightarrow[H^+]{H_2O} (CH_3)_2CHOH \xrightarrow{[O]} (CH_3)_2C=O \xrightarrow{CH_3MgI} (CH_3)_3COMg \xrightarrow[H^+]{H_2O} (CH_3)_3COH$

33. $CH \equiv CH \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3CHO \xrightarrow[{[O]}]{Mn^{2+}} CH_3COOH$

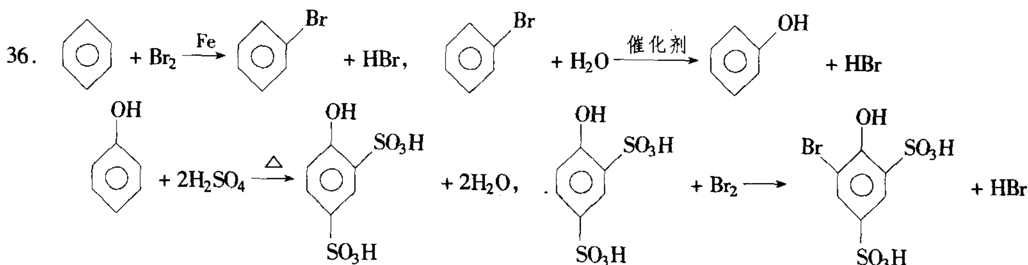
$\downarrow H_2/Ni$

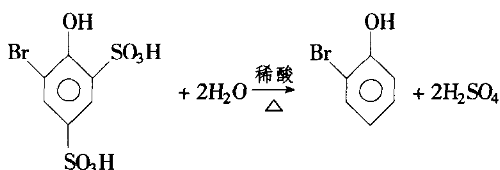


34. A: HO—C₆H₄—OC_2H_5 　 B: HO—C₆H₄—OH 　 C: CH_3CH_2I 　 D: CH_3CH_2OH

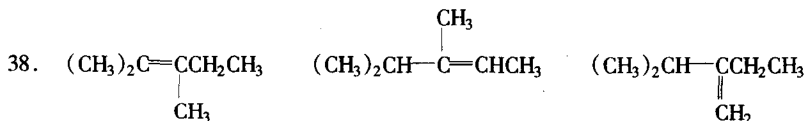
E: $CH_2=CH_2$

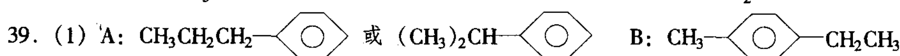
35. $\overset{\xleftarrow{2e^-}}{RCH_2X + Fe} + H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + RCH_3 + X^-$

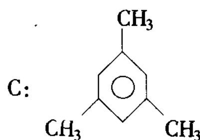
36. 

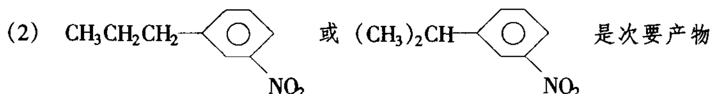


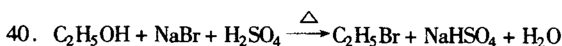
37. (1) 可逆 (2) 动力学 (3) 热力学

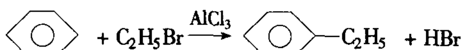
38. 

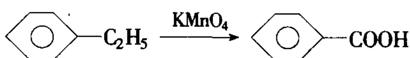
39. (1) 

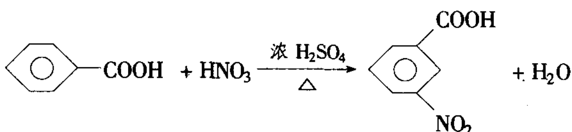


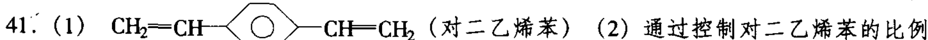
(2)  是次要产物

40. 

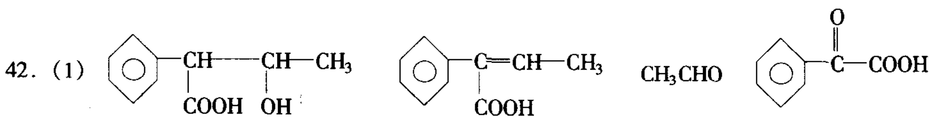


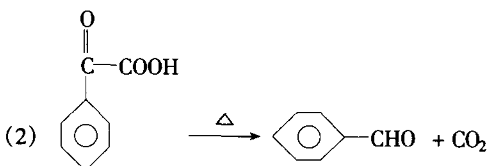


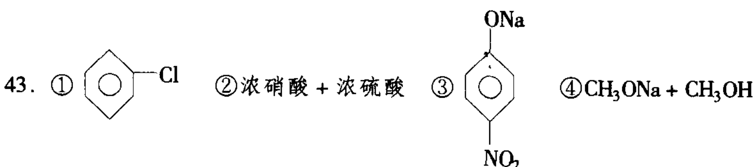


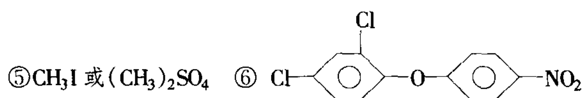
41. (1) （对二乙烯苯） (2) 通过控制对二乙烯苯的比例

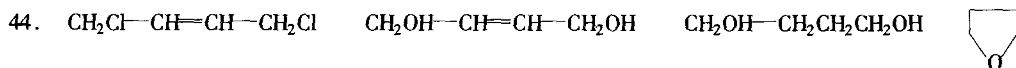
(3) 酸，交换后 H^+ 进入水中 (4) 中，交换前阴阳离子电荷总数相等，交换后 H^+、OH^- 正好中和。

42. (1) 

(2) 

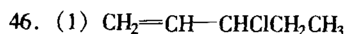
43. 



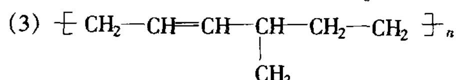
44. 

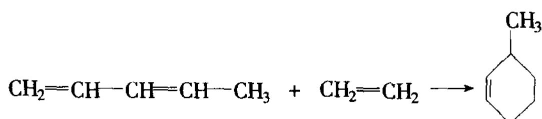
45. $CH_3COOC_2H_5$　CH_3CHO

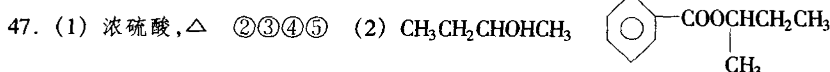
46. (1)

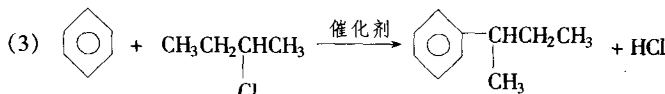
(2)  有 有

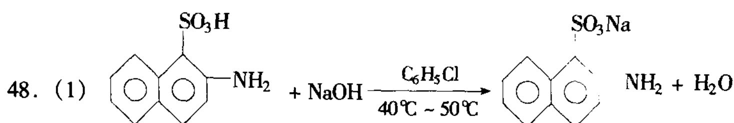
有

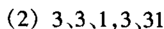
(3) 

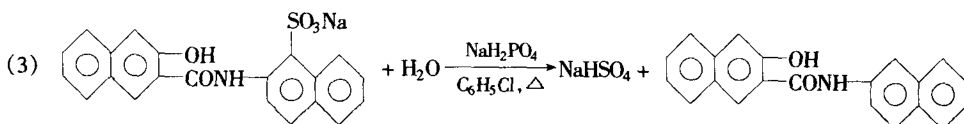


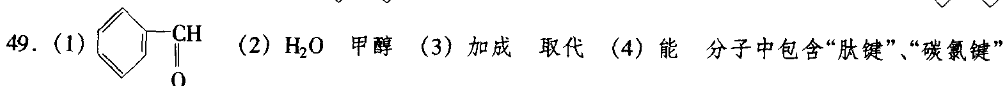
47. 

(3) 

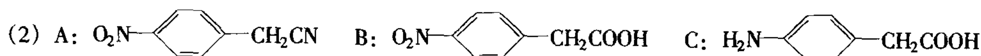
48. (1) 

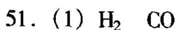
(2) 

(3) 

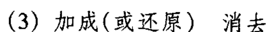
49. 

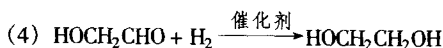
50. (1)

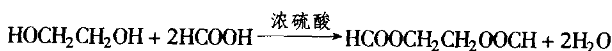
(2) 

51. (1) 

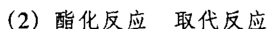
(2)

(3) 

(4) 



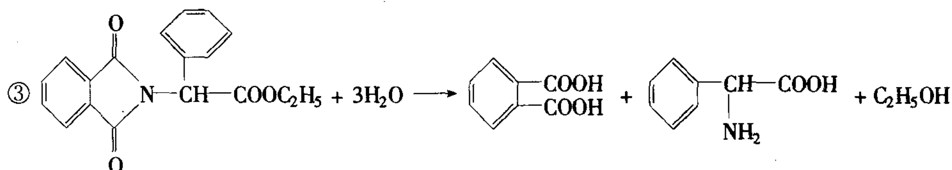
52. (1) B: HO—CH—CH—S(CH$_3$)—C(CH$_3$)—CH(COOH)—N—C(=O)　E: C_6H_5—CH(NH$_2$)—C(=O)—OH



(2) 酯化反应　取代反应

(3) 反应①乙醇跟苯乙酸之间的酯化反应,反应③可看作是酰胺的水解反应(类似于肽类的水解)。所以反应式为:

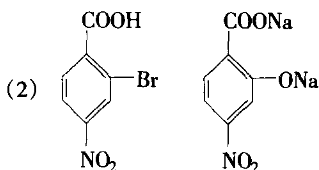
①$C_6H_5—CH_2—COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{浓硫酸} C_6H_5—CH_2—COOC_2H_5 + H_2O$



(4) 苯乙酸

53. (1) 甲苯 + HO—NO$_2$ $\xrightarrow{浓H_2SO_4}$ 对硝基甲苯 + H_2O　对硝基甲苯 + Br_2 $\xrightarrow{Fe}$ 2-溴-4-硝基甲苯(CH$_3$、Br、NO$_2$) + HBr

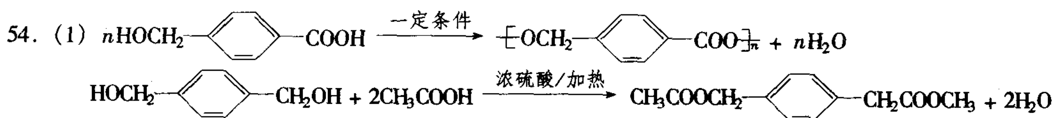
(2)



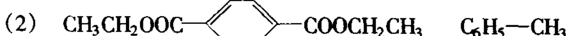
(3) 取代反应　氧化反应　还原反应

(4) 酸化的高锰酸钾　碳酸氢钠

54. (1)

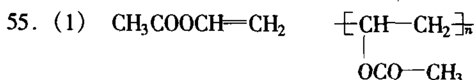


(2)



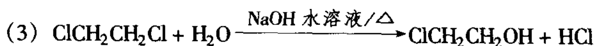
(3) 6种　(4) 18

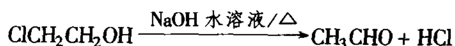
55. (1)



(2) 加成反应　水解反应

(3)

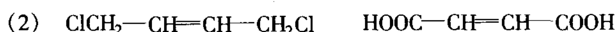


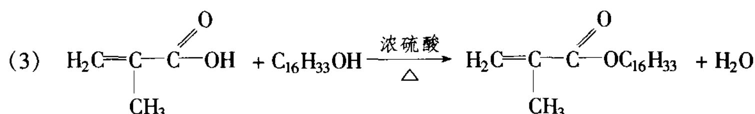


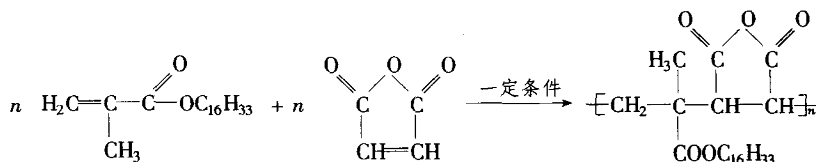
(根据合成路线中的反应条件易推出,A是$ClCH_2CH_2Cl$。B是$HOCH_2CH_2OH$还是$ClCH_2CH_2OH$呢?抓住A→B、B→C中的反应条件,可知A→B发生了取代反应,B→C发生了消去反应,所以可确定B是$ClCH_2CH_2OH$,C是CH_3CHO,D是CH_3COOH。在这个基础上,再结合E的化学式可推知E是乙酸

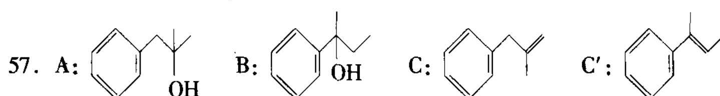
乙烯酯）

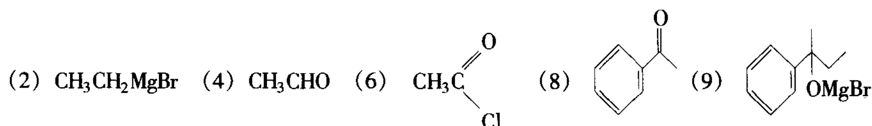
56．(1) 加成　消去　水解（或取代）

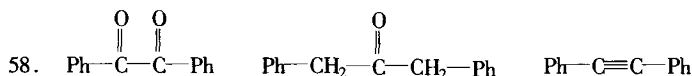




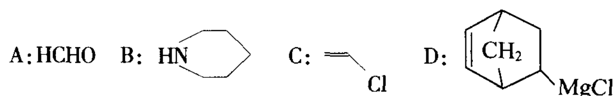


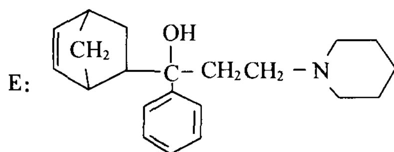
57．



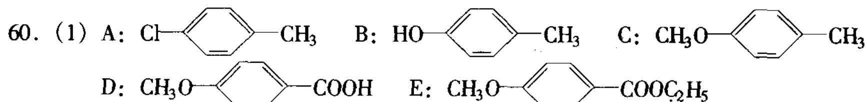
58．

59．(1)（注：A和B可互换）



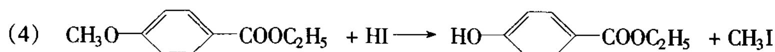


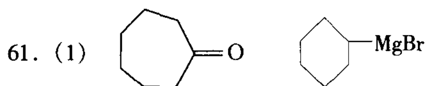
(2) E有2^3个立体异构体（注意，由于有2个手性碳原子成了"桥碳"，所以少了一对对映异构体）

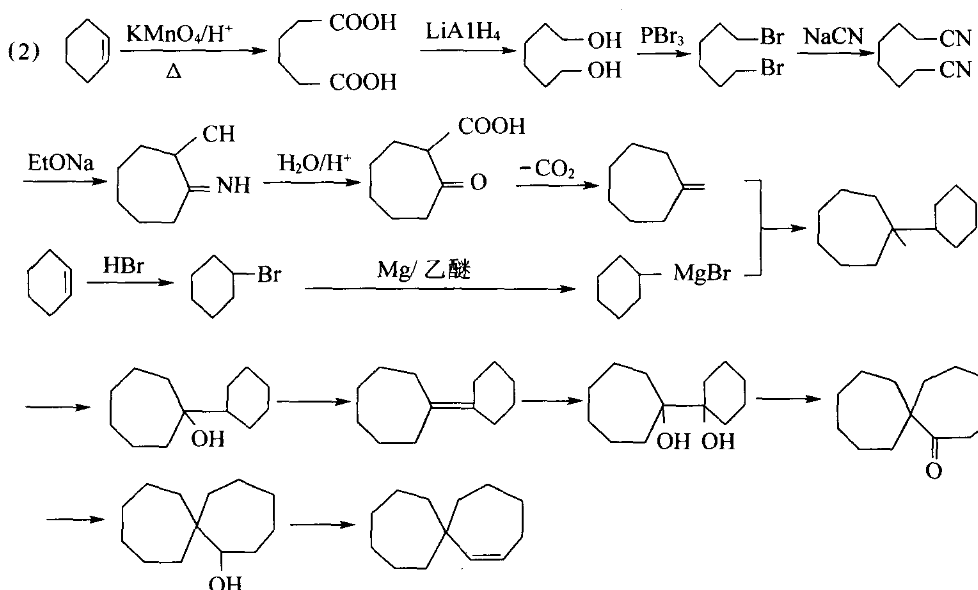
60．

(2) 氧化　取代

(3) 保护酚羟基，防止被氧化



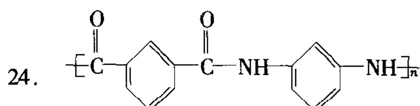
61．



(3) 螺[6,6]-1-十三碳烯

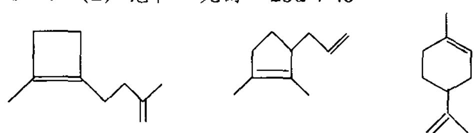
第四节

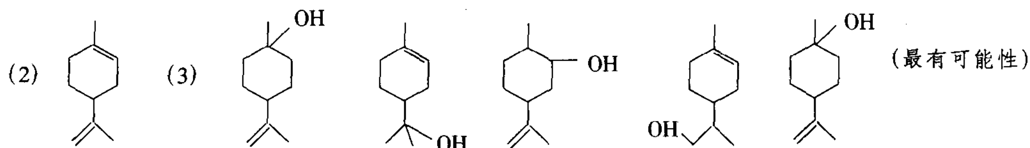
1. B　2. C　3. B　4. A　5. C　6. B　7. B　8. A、D　9. C　10. B　11. B　12. D　13. D　14. C　15. A　16. D　17. B　18. B　19. B　20. A、B　21. D　22. C　23. B

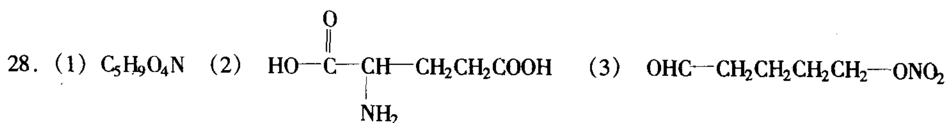
24. 

25. 17　21

26. (1) 1　4　(2) 饱和一元醇　$28a+46$

27. (1) 



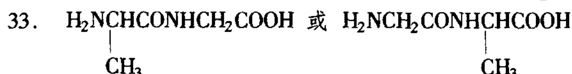
28. (1) $C_5H_9O_4N$　(2) 

29. (1) +　(2) 4　(3) 3

30. $C_6H_5CONHCH_2COOH$　C_6H_5COOH　$CH_2(NH_2)COOH$

31. 369　$C_{21}H_{23}NO_5$

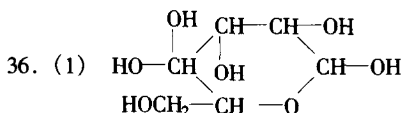
32. (1) C　(2) $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$　2,4,6-三甲基硝基苯（CH_3、CH_3、CH_3、NO_2 取代的苯环）


33. $H_2NCH(CH_3)CONHCH_2COOH$ 或 $H_2NCH_2CONHCH(CH_3)COOH$

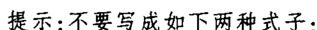
提示：糖类无氧分解的化学方程式为：$2(CH_2O)_n \longrightarrow nCH_4\uparrow + nCO_2\uparrow$

34. (1) 15.9 kg　(2) 放出 5.18×10^4 kJ 热能　(3) 141 m^3

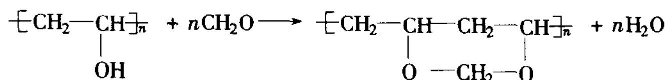
35. (1) 85.7%　(2) $C_{n+7}H_{2n+7}NO_2$


36. (1)
```
     OH  CH—CH—OH
     |  /  |      \
HO—CH   OH        CH—OH
     \           /
HOCH2—CH   —O
```

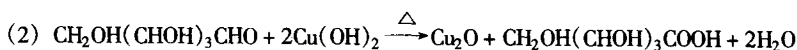
(2) $\text{-[}CH(OH)—CH_2—CH(OH)—CH_2\text{]}_n\text{-} + nHCHO \xrightarrow{催化剂} \text{-[}CH_2—CH—CH_2—CH\text{]}_n\text{-}$（两个 CH 上的 O 经 $—CH_2—$ 相连：$O—CH_2—O$）$+ nH_2O$


提示：不要写成如下两种式子：

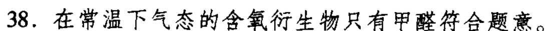
$2\text{-[}CH_2—CH(OH)\text{]}_n\text{-} + nCH_2O \longrightarrow \text{-[}CH_2—CH—CH_2—CH\text{]}_n\text{-}$（$O—CH_2—O$）$+ nH_2O$


$\text{-[}CH_2—CH(OH)\text{]}_n\text{-} + nCH_2O \longrightarrow \text{-[}CH_2—CH—CH_2—CH\text{]}_n\text{-}$（$O—CH_2—O$）$+ nH_2O$

37. (1) $CH_2OH(CHOH)_3CHO \xrightarrow{浓硫酸}$ 糠醛（呋喃环—CHO）$+ 3H_2O$


(2) $CH_2OH(CHOH)_3CHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{\triangle} Cu_2O + CH_2OH(CHOH)_3COOH + 2H_2O$

(3) n 糠醛（呋喃环—CHO）$+ n$ 苯酚（C_6H_5OH）$\longrightarrow \text{-[}C_6H_3(OH)—CH(C_4H_3O)\text{]}_n\text{-} + nH_2O$


38. 在常温下气态的含氧衍生物只有甲醛符合题意。

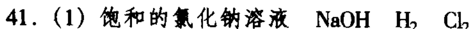
(1) CH_2O　(2) HCHO　CH_3COOH

(3) $HCOOCH_3$　$CH_2OH(CHOH)_4CHO$ 或 $CH_2OH(CHOH)_3COCH_2OH$

（提示：推断有机物时，要注意根据一些特征判断有机物的存在。如氢的质量分数最大的有机物是 CH_4；常温下呈气态的有机含氧衍生物是 HCHO；具有果香味的液体可能是酯类等等）

39. 一个羟基(—OH)，一个羧基(—COOH)

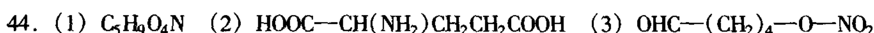
40. $CH_2OH(CHOH)_4CHO + Br_2 + H_2O \longrightarrow CH_2OH(CHOH)_4COOH + 2HBr$

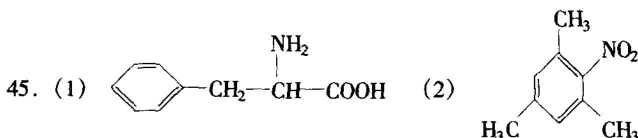

41. (1) 饱和的氯化钠溶液　NaOH　H_2　Cl_2

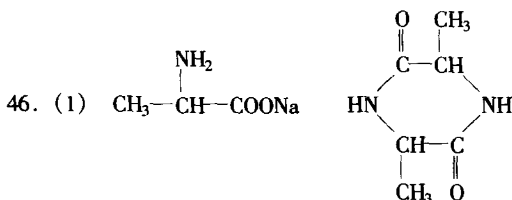
(2) 取代　不能　其组成和数量都发生了变化

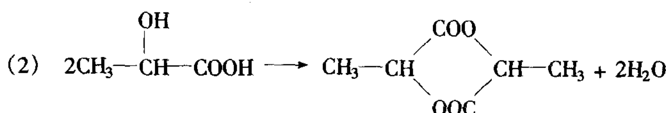
42.
$C_6H_5—CH_2CH(NH_2)COOH$　$O_2N—C_6H_5—CH_2CH_2CH_3$　$C_6H_5—CH_2CH_2COONH_4$

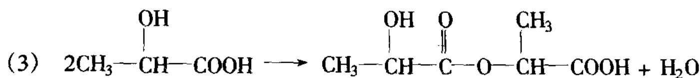
43. Hg^{2+}可使微生物变性致死，I^-吸收O_2；纯碱吸收CO_2

44. 
(1) $C_5H_9O_4N$　(2) $HOOC—CH(NH_2)CH_2CH_2COOH$　(3) $OHC—(CH_2)_4—O—NO_2$

45. 

46. 

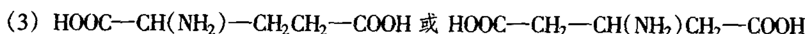




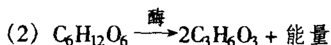
47. (1) D　(2) 1.0×10^{-3}g　(3) 因为A与T之比和G与C之比均不为1，所以此DNA为单链

48. (1) 941　(2) 6

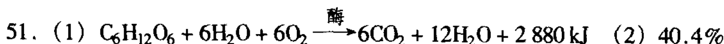
49. (1) 147　(2) $C_5H_9NO_4$


(3) $HOOC—CH(NH_2)—CH_2CH_2—COOH$ 或 $HOOC—CH_2—CH(NH_2)CH_2—COOH$

50.
(1) $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6O_2 \xrightarrow{酶} 6CO_2 + 12H_2O +$ 能量

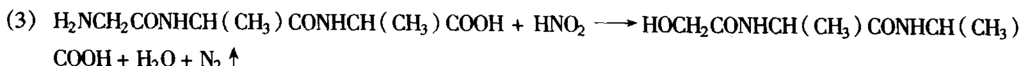

(2) $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{酶} 2C_3H_6O_3 +$ 能量

(3) 人起跑过程可看作是匀加速运动，$s=\frac{1}{2}at^2$，$a=\frac{2s}{t^2}$，$v=at=\frac{2s}{t^2}t=\frac{2s}{t}$，1/6秒的速度$v=\frac{2s}{t}=12$ m/s，人获得的动能$E_x=\frac{1}{2}mv^2=4\,320$ J，由于每摩尔葡萄糖(180 g)经有氧呼吸产生的能量中只有1 255 kJ转移到ATP中，供细胞用于生命活动，所以需要消耗的葡萄糖约为$M=4\,320/1\,255\,000\times180$ g $=0.62$ g。答：完成此起跑过程需要消耗葡萄糖约0.62 g

51. 
(1) $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6O_2 \xrightarrow{酶} 6CO_2 + 12H_2O + 2\,880$ kJ　(2) 40.4%

52.
(1) $H_2NCH_2CONHCH(CH_3)CONHCH(CH_3)COOH$

(2) $HOCH_2CONHCH(CH_3)CONHCH(CH_3)COOH$


(3) $H_2NCH_2CONHCH(CH_3)CONHCH(CH_3)COOH + HNO_2 \longrightarrow HOCH_2CONHCH(CH_3)CONHCH(CH_3)COOH + H_2O + N_2\uparrow$

53. (1) 消去　加成　氧化(或脱氢)　(2) CO_2　(3) A　C

54. (1) 水分　无机盐　Na^+　水　K^+

(2) 糖类　脂肪　蛋白质　肝脏　机体抵抗力

(3) 取少量硝酸银溶液，逐滴加入氨水至生成的沉淀刚好消失，将该溶液分成两份，然后在该溶液中分别加入上述两种物质，水浴加热，能出现银镜的就是醛固酮，另一种则是可的松。(用新制

氢氧化铜加热反应,有砖红色沉淀的为醛固酮的回答也可)

55. (1) $4Fe^{3+} + 2H_2O \xrightarrow{光/叶} 4Fe^{2+} + 4H^+ + O_2\uparrow$

(2) 根据同位素示踪法,将含有同位素原子的水 $H_2^{18}O$ 用于光合作用实验,而后进行检测

(3) $6CO_2 + 12H_2O \xrightarrow{光/叶绿体} C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6O_2\uparrow$

(4) $C_6H_{12}O_6(s) + 6H_2O(l) + 6O_2(g) \xrightarrow{酶} 6CO_2(g) + 12H_2O(l) + 2\,880\,kJ$

(5) $CH_2OH(CHOH)_4CHO$

(6) $CH_2OH(CHOH)_4CHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- \xrightarrow{水浴加热} NH_4^+ + CH_2OH(CHOH)_4COO^- + 3NH_3 + H_2O + 2Ag\downarrow$

(7) $2Cu(OH)_2 + CH_2OH(CHOH)_4CHO \xrightarrow{\triangle} CH_2OH(CHOH)_4COOH + 2H_2O + Cu_2O\downarrow$

(8) 临床上用胰岛素来治疗糖尿病,它的治疗原理是加速组织对血糖的利用,加速糖元的合成从而达到降低血糖浓度的目的。在临床治疗时只能采用注射而不能口服,是因为胰岛素属蛋白质类激素,若口服,它将在消化道内在酶的催化下水解,从而失去生理活性

56. (1) $C_9H_9NO_3$ $C_6H_5—CONHCH_2COOH$ (2) 苯甲酸

(3) $H_2NCH_2COOH + HCl \longrightarrow HOOCCH_2NH_3Cl$ (4) $nH_2NCH_2COOH \longrightarrow$ 聚甘氨酸 $+ nH_2O$

第四章

1. C 2. C 3. D 4. D 5. C 6. D 7. C 8. A 9. A 10. A、C 11. A 12. C 13. C 14. A 15. D 16. D 17. D 18. D 19. D 20. C 21. B 22. C 23. C 24. C 25. A 26. D 27. B 28. C 29. D 30. C 31. C 32. A 33. C 34. C 35. B 36. A 37. A 38. D 39. D 40. D 41. C 42. C、D 43. B 44. D 45. C 46. C 47. D 48. A 49. B 50. D 51. D 52. B 53. B 54. D 55. D 56. B 57. B 58. D 59. C 60. A 61. C 62. D 63. A 64. D 65. A 66. D 67. A 68. C 69. C 70. C 71. C 72. D 73. D 74. D 75. C 76. C 77. B 78. C 79. D 80. D 81. C 82. A 83. B、D 84. C 85. D 86. C 87. D 88. C 89. B 90. B 91. B 92. B 93. C 94. A、C 95. B 96. C 97. A 98. A、C 99. A 100. B

101. (1) 35.5 (2) N (3) 略,非极性

(4) $2KClO_3 + Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Na_2SO_4 + ClO_2 + H_2O$

102. $KClO_3$ 61.25 g MnO_2 6.09 g $c(Na_2SO_3) = 0.14\ mol/L$

103. (1) 反应速率可以用反应物的浓度消耗或产物的生成速率表示

(2) 直线 抛物线($y = 0.05at$, $y = bt^{\frac{1}{2}}$)

(3) Ni 它的腐蚀速率随时间增长比镁要慢

104. ①$x = 5/6$ 时,$y = n(Cl_2) + n(O_2) = 1.75a\ mol$ ②$x < 5/6$ 时,$y = 0.21ax$

③$x > 5/6$ 时,$y = 3a - 1.5ax$

105. (1) 不移动 $m + n = p$ (2) 向左移动 $\frac{0.44}{0.20} > \frac{1\times10^6}{1\times10^5}$ B液化或固化

106. 69 5

107. (1) ICl_3, $KClO_3 + I_2 + 6HCl = KCl + 2ICl_3 + 3H_2O$ (2) $2ICl_3 = 2ICl + 2Cl_2$

(3) $ICl_3 + 3KI = 3KCl + 2I_2$

(4) $2KMnO_4 + 5ICl_3 + 7H_2O = 2KCl + 5HIO_3 + 9HCl + 2MnCl_2$ 或

$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 2ICl_3 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2HIO_3 + 3Cl_2 + 2H_2O$

108. (1) $6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$ (2) 0.2%

109. 加 58%的 H_2SO_4 100 mL 水约 200 mL

110. A(4:2:7) B(4:2:5)

111. 2% 1%

112. Na_2CO_3 $MgSO_4$ $AgNO_3$ A

113. (1) $a \leqslant 2/3$ (2) $a \geqslant 2$ $\rho_1 > \rho_2$ (3) $2/3 < a < 2$ $1-\frac{1}{2}a$ $1+\frac{1}{2}a$

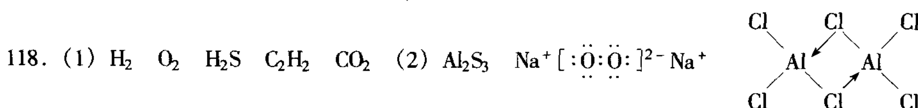
114. C_5H_{10}

115. (1) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 计算略

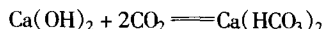
(2) A 至 B 为平台，说明在加热过程中，有固定组成的物质生成，有 $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ 生成

116. (1) NaOH、$NaAlO_2$ 0.9 mol/L、0.3 mol/L (2) $AlCl_3$ 0.6 mol/L (3) 乙 甲 54.6 g

117. $Ca(NO_3)_2$, $(NH_4)_2CO_3$ 略


118. (1) H_2 O_2 H_2S C_2H_2 CO_2 (2) Al_2S_3 $Na^+[:\ddot{O}:\ddot{O}:]^{2-}Na^+$

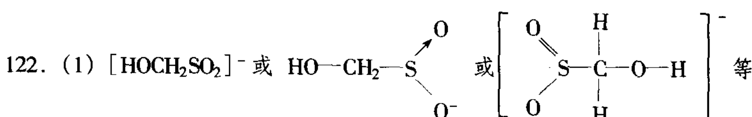
(3) $2NaAlO_2 + 4NaOH + 4H_2O + 6CO_2 = 2Al(OH)_3\downarrow + 6NaHCO_3$

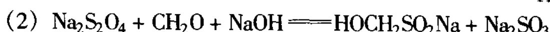

$Ca(OH)_2 + 2CO_2 = Ca(HCO_3)_2$

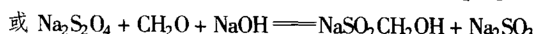
119. 铜为 0.64 g，氧化铜 4.0 g，铁 6.72 g

120. $Na_2CO_3 \cdot 1/2H_2O$ 0.1 mol $NaHCO_3$ 与 $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$，(x: 1 − 10)，答案有 10 组，略 $NaHSO_3$ 与 Na_2SO_3 不合理舍去

121. (1) 第一次为 NaOH，第二次为 $CaCO_3$ (2) Na，Ca 分别为 2.3 g，1.6 g (3) 2.12 g，1.68 g


122. (1) $[HOCH_2SO_2]^-$ 或 HO—CH₂—S(→O)—O⁻ 或 [...]⁻ 等


(2) $Na_2S_2O_4 + CH_2O + NaOH = HOCH_2SO_2Na + Na_2SO_3$


或 $Na_2S_2O_4 + CH_2O + NaOH = NaSO_2CH_2OH + Na_2SO_3$

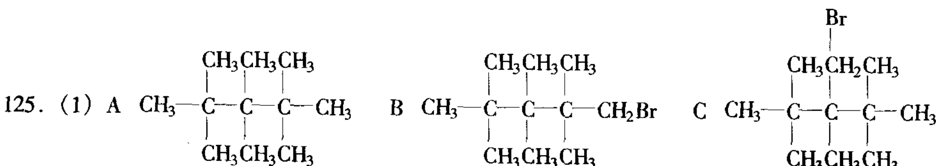
"羟甲亚磺酸钠"或"羟甲基亚磺酸钠"

(3) 甲醛使人体内的蛋白质变性而中毒

123. Na_2O_2, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 和 KNO_3 其质量分别为 7.8 g，6.6 g，0.71 g，8.13 g

124. (1) 平均相对分子质量为 51 时 Cl_2 占 1/5；平均相对分子质量为 61 时 Cl_2 占 3/5

(2) $Cl_2 + 2NO_2 \longrightarrow 2NO_2Cl$ (3) $0 < x \leqslant 1/3$, $V = 5 - 5x$; $1/3 < x < 1$, $V = 2.5 + 2.5x$


125. (1) A B C

(2) 有 6 种 结构式略

126. 炔烃或二烯烃或芳香烃 烷烃

127. (1) 88 $C_4H_8O_{23}$ (2) $[CH_3COOC_2H_5]$ (3) CH_3^+

128. (1) $n-1$ (2) $n+3$ (3) C_{80} $C_{160}H_{320}$ (4) 12 30

129. (1) Al: 27.95% Fe_3O_4 72.05% (2) $m = 0.05$ $n = 0.24$ $V = 1.344$

130．1 mol/L，2 mol/L

131．(1) 可能[最高值 $CuSO_4$ 为 16 g，最低值 Cu_2O 7.2 g]

(2) $0.1 < n < 0.175(SO_3, SO_2, O_2)$ 或 $0.125 < n < 0.175$（考虑到有的读者分不清 CuO 与 SO_3 分解温度高低，即先后顺序，从逻辑角度分析有两种可能，按物质的性质考虑，合理的选前者）

(3) CuO 与 Cu_2O 的混合物， $n(Cu):n(O) = 0.1:0.075 \Rightarrow n(Cu_2O) = 0.025$ mol，$n(CuO) = 0.05$ mol，即：$W(Cu_2O) = 3.6$ g，$W(CuO) = 4.0$ g

132．$Na_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$

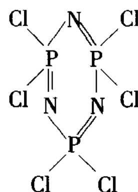
133．(1) 0.036 mol/L (2) $\frac{4}{9}a$ mL (3) $0 < V < \frac{4}{9}a$ (4) $\dfrac{\frac{3}{4}a - \frac{11}{20}a \times \frac{1}{3}}{\frac{3}{4}a - \frac{11}{20}a \times \frac{1}{3} + \frac{1}{20}a} \times \frac{1}{22.4} = 0.041$ mol/L

134．(1) $3SO_3^{2-} + 2CrO_4^{2-} + 5H_2O = 3SO_4^{2-} + 2Cr(OH)_4^- + 2OH^-$

$3S_2O_3^{2-} + 8CrO_4^{2-} + 17H_2O = 6SO_4^{2-} + 8Cr(OH)_4^- + 2OH^-$

(2) 分别为 0.02 mol/L 和 0.01 mol/L

135．(1) $P_3N_3Cl_6$ (2) $3PCl_5 + 3NH_4Cl = P_3N_3Cl_6 + 12HCl$ (3)



136．(1) $2HBr \xrightarrow{电解} H_2 + Br_2$ $SO_2 + Br_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HBr$ (2) 1.09×10^3 g/m³

137．(1) 2 3

(2) $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$，CuI 溶解度很小，体系中 Cu^+ 大量减小而使平衡向左移动

(3) $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2I^-$ 中性环境中；在强酸性溶液中 $S_2O_3^{2-}$ 遇酸分解，$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$；且 I^- 易被空气氧化，$4I^- + O_2 + 4H^+ = 2I_2 + 2H_2O$。在碱性溶液中：$S_2O_3^{2-} + 4I_2 + 10OH^- = SO_4^{2-} + 8I^- + 5H_2O$； $3I_2 + 6OH^- = IO_3^- + 5I^- + 3H_2O$。上述反应的发生，使定量反应难以准确

(4) 532:1 281（或 0.415:1，1:2.408） (5) 6.94

138．(1) AB_4 的摩尔质量为 170.12 g/mol (2) 硅，第四周期，ⅣA 族 (3) $SiCl_4$，SiO_2

139．(1) C H S (2) C_2H_6S (3) CH_3CH_2SH，CH_3SCH_3 分别属于硫醇和硫醚

140．(1) 有铁 (2) K_2FeO_4 (3) 略

141．$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$

142．(1) $C_xH_y + (x/2 + y/2 + m/2) \longrightarrow mCO_2 + y/2H_2O + (x - m)CO$ (2) C_4H_8

分子式	$n(CO):n(CO_2)$
C_3H_8	1:2
C_4H_6	1:3

143．(1) $CH_3CH_2CH_2OH$，$CH_3CHOHCH_3$ 和 $CH_3CH_2OCH_3$ (2) 0.03:0.02:0.01

144．(1) $C_2H_2O_2$ (2) 18 (3) 210 (4) $C_6H_{10}O_8$

145．(1) 25% (2) $2a$ 不变 (3) 6 (4) $n > 2/3m$

146．(1) $a \geqslant \frac{5}{6}b$ (2) $\frac{1.2a + b}{4.48}$ (3) ① $n_1 = 0$ $n_2 = \frac{1.2a + b}{22.4}$ mol ② $n_1 = \frac{1.2a - b}{44.8}$，$n_2 = \frac{3b + 1.2a}{44.8}$

147. (1)

	①	②	③	④	⑤	⑥
残留固体成分	Fe,Cu	Cu	Cu	/	/	/
溶液中金属离子	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{2+},Cu^{2+}	Fe^{2+},Cu^{2+}	Fe^{3+},Fe^{2+},Cu^{2+}	Fe^{3+},Cu^{2+}

(2) $\frac{8a(1-x)}{3}<b\leqslant\frac{8a}{3}$ (3) 0.04 0.12

148. (1) 2.2 (2) 1.75 (3) 30 2.8 (4) Al_2O_3 85% Fe_2O_3 12.5% SiO_2 2.5%

149. 提示:与盐酸反应放出氢气的单质为活泼金属,与碱反应放出氢气的单质有铝和硅,两种单质可以化合,生成的化合物与水反应放出可燃性气体,证明是硅。再进行定量计算,最终可确定为镁与硅。有关反应:$Mg+2HCl═MgCl_2+H_2$,$Si+2NaOH═Na_2SiO_3+2H_2$ $2Mg+Si═Mg_2Si$ $Mg_2Si+4HCl═2MgCl_2+SiH_4$(计算略)

150. (1) $Cu^{3+}+3I^-═CuI+I_2$ $2Cu^{2+}+4I^-═2CuI+I_2$ $2S_2O_3^{2-}+I_2═2I^-+S_4O_6^{2-}$

(2) $n(Cu^{2+})+n(Cu^{3+})=1.813\times10^{-4}$ mol, $n(Cu^{2+})=1.281\times10^{-4}$ mol, $n(Cu^{3+})=5.32\times10^{-5}$ mol。根据电性守恒列式求出 $x=6.94$

(3) 镧系元素都能代替钇

151. (1) 液体为甲酸 HCOOH

(2) 由于甲酸分子间存在较强的氢键,发生不同程度的缔合。缔合度随温度的不同而发生变化,所以不同温度下测得的式量不同。计算过程略

152. (1) 电解的有机酸的物质的量 $n=Q/F=1\,929.86/96\,500=0.02$(mol)

燃烧产生的 CO_2 的物质的量为 $2.64/44=0.06$(mol)

有机酸为三碳酸,故为丙酸 阳极反应:$2CH_3CH_2COOH-2e═C_4H_{10}+2CO_2$

(2) 引入 0.05 L0.8 mol/L 酸和钠盐,丙酸(HA)和丙酸钠 NaA 各为 0.04 mol,电解反应掉 0.02 molA,剩余 0.04 molHA 和 0.02 molNaA, $c(HA)=0.04/(0.05\times2)=0.4$(mol/L) $c(A)=0.02/(0.05\times2)=0.2$(mol/L) $pKa=pH+1\,g\,c(HA)/cA=4.57+1\,g0.4/0.2=4.87$ $Ka=1.3\times10^5$

153. (1) Kr_2AuF_7 AuF_5 (2) $Kr_2AuF_7\xrightarrow{\triangle}AuF_5+2Kr+F_2$

154. (1) $KHC_2O_4\cdot H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$

(2) A 溶液中同时存在大量 $HC_2O_4^-$ 和 $H_2C_2O_4$,具有缓冲能力

(3) $4KMnO_4+5[KHC_2O_4\cdot H_2C_2O_4\cdot 2H_2O]+9H_2SO_4═4MnSO_4+KHSO_4+4K_2SO_4+26H_2O+20CO_2\uparrow$

155. (1) $\frac{V_{(O_2)}}{V_{(H_2O)}}=\frac{1}{1.93}\Rightarrow\frac{V_{(O_2)}}{V_{(H_2O)}}=\frac{1}{2.47}$

(2) $2C+O_2+3.76N_2═2CO+3.76N_2$ 和 $1.93C+1.93H_2O(g)═1.93H_2+1.93CO$。两式合而为一:$3.93C+O_2+1.93H_2O(g)+3.76N_2═1.93H_2+3.93CO+3.76N_2$

(3) CO 40.8% H_2 20.1% N_2 39.1%

156. (1) $K_2Cr_2O_7+6Fe(NH_4)_2(SO_4)_2+7H_2SO_4═2Fe_2(SO_4)_3+4(NH_4)_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O$

(2) 2.000×10^{-4} mol/L (3) COD 480 mol/L (4) 印刷、造纸厂

157. (1) CuS、S (2) $CuCl_2$ 29.7 g $Fe_2(SO_4)_3$ 16 g $FeSO_4$ 24.32 g

158. (1) Cu_2OSO_4 (2) $3Cu(OH)_2\cdot CuSO_4\cdot H_2O$

(3) $3Cu_2OSO_4+4H_2O═3Cu(OH)_2\cdot CuSO_4\cdot H_2O+2CuSO_4$

(4) $3Cu(OH)_2\cdot CuSO_4\cdot H_2O═3Cu(OH)_2\cdot CuSO_4+H_2O$

$3Cu(OH)_2\cdot CuSO_4═3CuO\cdot CuSO_4+3H_2O$ $3CuO\cdot CuSO_4═4CuO+SO_3\uparrow$

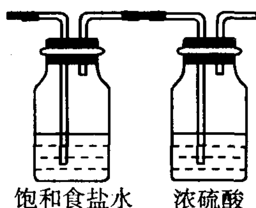
159. $HOOCCOOH\cdot 2H_2O$

160. (1) Be (2) A:$(NH_4)_2BeF_4$ B:BeF_2 C:NH_3 D:HF(C、D 可互换) E:NH_4F
(3) 四氟合铍酸铵

第五章

第一节

1. D 2. B 3. B、C 4. B、C 5. A、B 6. D 7. A 8. C 9. A 10. C 11. B 12. B 13. C
14. C、D 15. C 16. C 17. B 18. C 19. B 20. B
21. (1) A① B③⑤ C⑦ (2) 冷凝,回流,导气
22. 在蒸馏水中:$2Pb + O_2 + CO_2 + H_2O = Pb_2(OH)_2CO_3\downarrow$ 自来水中的 Cl 或 SO_4^{2-} 与 Pb^{2+} 形成铅盐附着在管壁上,对比实验,用蒸馏水与蒸馏水中加适量 NaCl 分别浸泡铅皿。
23. 加热冷却后,有利于细晶或微晶细晶粒转为大晶粒
24. 不会,无液柱不利于过滤
25. (1) ②④⑦⑧ (2) ①③⑥ B (3) ①②③④⑧ A (4) ⑥
26. (1) Br^-、SO_3^{2-}、Cl^-、Na^+,Ba^{2+}、CO_3^{2-} (2) $Cl_2 + SO_3^{2-} + H_2O = 2Cl^- + SO_4^{2-} + 2H^+$ (3) 打开塞子
27. (1) 根据溶液在不同反应阶段的不同导电性能,来证明溶液中自由移动的离子浓度的变化,从而证明反应是离子反应
(2) 利用测定导电能力的装置,在烧杯中先加入 $Ba(OH)_2$ 溶液,再不断滴入 H_2SO_4,一边适时地轻轻摇荡
(3) 灯泡的亮度随 H_2SO_4 的不断加入,呈现由明到暗,几至熄灭,再逐渐变明亮
28. (1) $2NaCl + 3H_2SO_4 + MnO_2 \overset{\triangle}{=} 2NaHSO_4 + Cl_2\uparrow + MnSO_4 + 2H_2O$
(2) 见右图
(3) C C 依靠反应热维持 Sn 的熔化
(4) 使 $SnCl_4$ 蒸气冷凝,达到分离纯化 $SnCl_4$ 之目的
(5) 连接干燥管,装有碱石灰,防止水蒸气进入锥形瓶使 $SnCl_4$ 发生水解。连接 Cl_2 的尾气吸收装置,装有 NaOH 溶液,吸收 Cl_2,保护环境。(或连接干燥管,装有碱石灰,防止空气中水蒸气进入锥形瓶,使 $SnCl_4$ 发生水解;吸收 Cl_2,保护环境)



29. 提纯方案:
(1) 在粗盐溶液中,加入稍过量的 $BaCl_2$ 溶液,过滤除去 $BaSO_4$ 沉淀。$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$
(2) 在滤液中加入适量的 NaOH 和 Na_2CO_3 溶液,过滤除去 $Mg(OH)_2$、$CaCO_3$ 和过量 $BaCO_3$。
$Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2\downarrow$ $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$ $Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3\downarrow$
(3) 用盐酸中和过量的 NaOH 和 Na_2CO_3。用 pH 试纸检验,使溶液近中性。$H^+ + OH^- = H_2O$
$2H^+ + CO_3^{2-} = CO_2\uparrow + H_2O$
(4) 将溶液蒸发,浓缩结晶,过滤出 NaCl,母液含 K^+ 而被分离
30. (1) 分液 苯甲醇 (2) 蒸馏 (3) 过滤 苯甲酸
(4) b 酒精灯、冷凝管、接引管、锥形瓶 35℃
31. (1) Ⅰ.③ Ⅱ.赶尽空气,防止加热条件下 H_2 与空气混合爆炸 SiO_2 与 Mg 的反应是放热反应
Ⅲ.SiH_4
(2) ①MgO、S、MgS ②赶尽空气,防止空气氧化镁粉 ③防止 C 管降温时因气体压强减少而引起 D 中溶液的倒流 ④加热条件下 Mg 能与玻璃中的 SiO_2 反应

32.（1）①甲基橙或酚酞 ②甲基橙 ③淀粉溶液 ④不用加其他指示剂 因为高锰酸钾溶液为紫红色，当加至最后一滴时，紫红色半分钟内不褪，表示达到了滴定终点。可见，高锰酸钾本身可做指示剂，不用另加指示剂

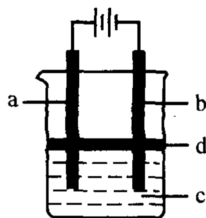
（2）B

（3）浓盐酸有挥发性 ①不能 氢氧化钠固体在称量过程中易吸收空气中的水蒸气和二氧化碳，难以保证纯度 ②无法确定

第二节

1. B、D 2. B 3. B 4. C、D 5. C 6. C 7. B 8. D 9. A 10. C

11. 以铁作阳极 a(见图)，铜作阴极 b，煮沸氢氧化钠溶液作电解质溶液，并在液面注入一定量苯封住液面，防止空气中的 O_2、CO_2 溶入 NaOH 溶液氧化 $Fe(OH)_2$，或生成碳酸盐



12.（1）C、B、D、A 或 B、C、D、A （2）$2H_2O+2e = 2OH^- + H_2$ 变小 4 247.9

（3）氯化氢 抑制 $MgCl_2\cdot 6H_2O$ 水解

13.（1）将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} H_2O_2

（2）$ZnCO_3$ 调节 pH = 5.6，使 $Fe(OH)_3$ 沉淀出来，过量 $ZnCO_3$ 可以通过调节溶液的 pH 而除去

14.（1）防止 NO_2 氧化腐蚀橡皮 （2）N_2O_4 O_2

（3）先把导气管移出水面，然后熄灭火焰 防止水槽中的水反吸到 U 形管中

（4）①在通风橱中取下 U 形管中液体迅速消失，管中充满红棕色气体证明 X 是液态 N_2O_4 ②在水槽中用玻璃片盖住集气瓶口，按住玻璃片，小心把集气瓶移出水面，正放在桌上，用带火星的木条插入瓶口木条迅速燃烧，证明 Y 是 O_2

15.（1）a,c,g

（2）a Cl_2 在水中的溶解度小，与水接触面小，很难溶解在水中，而逸出水面散入空气

16. 水，二氧化碳的水溶液，氨水，NaOH 溶液，Na_2S 溶液或硝酸

17. 首先按溶液的酸碱性、氧化还原性以及这些离子的特性进行分组，然后再按组进行分离或分别鉴定。具体步骤如下：

（1）用 pH 试纸检查未知液的酸、碱性，若呈酸性，表示不能存在 CO_3^{2-}、NO_2^-、S^{2-}、SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$。若呈碱性，先用硫酸酸化，看是否有气泡产生。若有，表示可能有上述五种阴离子存在：若有乳白色沉淀出现，则表示可能有 S 单质析出，可能存在 S^{2-} 和 SO_3^{2-} 或者是 $S_2O_3^{2-}$。这是因为 $2S^{2-}+SO_3^{2-}+6H^+ = 3S\downarrow+3H_2O$ $S_2O_3^{2-}+2H^+ = SO_2\uparrow+S\downarrow+H_2O$

若放出的气体是无气味的，可能 CO_3^{2-}；若有刺激性气味，可能为 SO_3^{2-}，若有臭鸡蛋气味，可能是 S^{2-} 离子；若有刺激性气味放出、又有 S 析出，可能有 $S_2O_3^{2-}$ 存在

（2）氧化性阴离子的检验：上述九种阴离子中，只有 NO_2^- 离子有较强的氧化性。先把未知液酸化，滴入 CCl_4 萃取剂，再滴加 KI 溶液，振荡，若 CCl_4 层中显紫色，表示存在 NO_2^- 离子

（3）还原性阴离子的检验：未知液酸化后，滴入 $KMnO_4$ 溶液，若紫红色褪去，表示可能有 SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、S^{2-}、Br、I 和 NO_2^- 等离子存在。另取一份未知液，加入淀粉－碘溶液，若蓝色褪去，则可能存在 S^{2-}、SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 离子

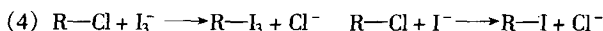
（4）用 Ba^{2+} 离子检验：在未知液中，加入氨水至溶液显碱性，滴入 $BaCl_2$ 溶液，若有白色沉淀产生，可能存在 CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 离子；若无沉淀，则 CO_3^{2-}、SO_4^{2-} 和 SO_3^{2-} 离子不存在，但 $S_2O_3^{2-}$ 离子不能确定

（5）用 Ag^+ 离子检验：将未知液稀释一倍，滴入硝酸后，再滴入 $AgNO_3$ 溶液。若产生沉淀，表示 S^{2-}、

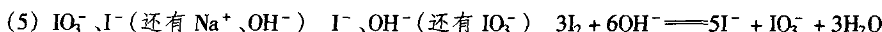
$S_2O_3^{2-}$、Cl^-、Br^-和I^-离子可能存在。若沉淀为白色,则有Cl^-离子存在;若沉淀为黄色,可能存在Br^-和I^-离子;若沉淀为黑色,则有S^{2-}离子存在。由于黑色沉淀易掩盖其他颜色,需特别注意,若沉淀先呈白色,然后转变成黄色→橙色→黑色,则有$S_2O_3^{2-}$离子存在

(6) 经上述实验后,可进行组内或个别阴离子的鉴定试验

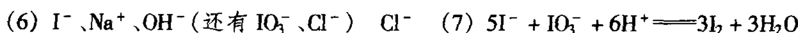
18. (3) ①$2I^- + ClO^- + 2H^+ \xlongequal{} I_2 + Cl^- + H_2O$　I_3^-　②保留一部分I^-使I_2与之形成I_3^-,这样既可通过离子交换树脂进行富集,又可通过离子交换树脂的交换容量压力(此时一个I_3^-所占的位置也只相当于一个I^-的位置)



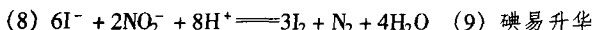
(4) $R—Cl + I_3^- \longrightarrow R—I_3 + Cl^-$　$R—Cl + I^- \longrightarrow R—I + Cl^-$



(5) IO_3^-、I^-(还有Na^+、OH^-)　I^-、OH^-(还有IO_3^-)　$3I_2 + 6OH^- \xlongequal{} 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$



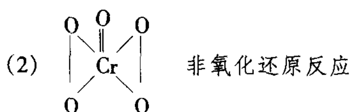
(6) I^-、Na^+、OH^-(还有IO_3^-、Cl^-)　Cl^-　(7) $5I^- + IO_3^- + 6H^+ \xlongequal{} 3I_2 + 3H_2O$



(8) $6I^- + 2NO_2^- + 8H^+ \xlongequal{} 3I_2 + N_2 + 4H_2O$　(9) 碘易升华

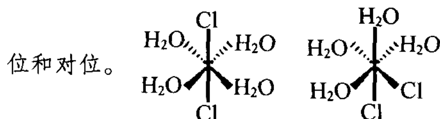
19. (1) $Cr^{3+} + 6OH^- \xlongequal{} Cr(OH)_6^{3-}$　$2Cr(OH)_6^{3-} + 3H_2O_2 \xlongequal{} 2CrO_4^{2-} + 8H_2O + 2OH^-$

$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \xlongequal{} Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

(2)  非氧化还原反应

总反应:$2Cr_2O_7^{2-} + 8H_2O_2 + 16H^+ \xlongequal{} 4Cr^{3+} + 7O_2\uparrow + 16H_2O$　相当于0.080 mmolH_2O_2

(3) 交换出$n(H^+) = 0.821$ mmol　n(配)$= 0.822$ mmol　配离子:$[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$有两种结构,Cl在邻位和对位。



20. (1) 防止烧瓶受热不均匀而破裂

(2) $NaCl + H_2SO_4$(浓)$\xrightarrow{\triangle} NaHSO_4 + HCl\uparrow$　$MnO_2 + 4HCl \xlongequal{} MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

(3) 生成的ACl_3受热升华,在E处冷凝析出

(4) 未除去的HCl和水蒸气一同进入D管,与铝反应生成H_2,H_2与Cl_2混合会发生爆炸

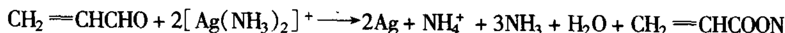
(5) 吸收多余的Cl_2防止污染空气,起干燥作用,防止空气中的水蒸气进入D管,$AlCl_3$发生水解

21. 将香烟燃烧后的产物进行吸收、分析,使燃烧产物依次通过空气冷凝、蒸馏水、乙醇、澄清石灰水、饱和NaOH溶液、酸性高锰酸钾溶液、CuO粉末和澄清石灰水等步骤。将产物中的烟尘、焦油、尼古丁、CO_2、CO气体逐一分离检验。

(1) 乙醇　澄清石灰水　饱和NaOH溶液　酸性高锰酸钾溶液　浓硫酸　澄清石灰水

(2) 点燃酒精灯,同时点燃香烟,并打开a、b处的止水夹,使储气瓶中的水由于产生虹吸的原因而流出(储气瓶中产生负压从而吸入烟气)

(3) A(相似相溶原理,吸收了有机物)



$CH_2=CHCHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ \longrightarrow 2Ag + NH_4^+ + 3NH_3 + H_2O + CH_2=CHCOON$

(4) A

(5) 吸进的空气中的氧气没有完全用完,可能它的量比产生的CO还多,还原出的Cu又被氧化。所以看不出CuO的颜色变化。这并不会影响CO的检验,因为F中的澄清石灰水变浑浊可以得到验证

(6) 用新鲜动物血样,放在饱和NaOH溶液中后,鲜血由鲜红变为暗红色或褐红色

22. 略

第三节

1. C、D 2. D 3. A、D 4. B 5. C 6. A、C 7. C 8. D

9. (1) $Fe(OH)_3$

   (2) 取水井里的水于试管中,滴入 KSCN 溶液,呈红色或浅红色说明有 Fe^{3+} $Fe^{3+} + SCN^- = FeSCN^{2+}$

   (3) 检验 SO_4^{2-} 离子的步骤 略

10. 向 $Mg(OH)_2$ 溶液中加入适量 NH_4Ac 晶体 如果 $Mg(OH)_2$ 溶解了,说明甲的观点正确,反之说明乙的观点正确

11. (1) 因 $KMnO_4$ 易被还原 (2) 除去蒸馏水中还原剂 (3) $KMnO_4$ 可能氧化滤纸

    (4) 加快反应速率 (5) 分解和被环境中还原剂还原 (6) 用酸式滴定管 读取溶液上沿读数

12. (1) 见光分解 还有 $KMnO_4$、$AgNO_3$ 等

    (2) 驱赶 CO_2(可能促使 $Na_2S_2O_3$ 分解),杀死细菌

13. (略)

14. (1) 洗涤液仅显微酸性

    (2) HNO_3 返滴与过量 NaOH 反应,使 1 molPO_4^{3-} 离子变成 HPO_4^{2-} 离子,实际溶解沉淀耗 24 molOH^- 离子。

$$a = \frac{[c(\text{NaOH}, \text{mol/L}) \times V(\text{NaOH}, \text{L}) - c(\text{HNO}_3, \text{mol/L}) \times V(\text{HNO}_3, \text{L})] \times 9.97(\text{g/mol})}{m(\text{g}) \times 24} \times 100\%$$

15. (2) 根据化学计量关系有:$\underbrace{I^- \sim IO_3^- \sim 3I_2}_{\text{一级放大}} \sim \underbrace{6IO_3^- \sim 18I_2 \sim 36S_2O_3^{2-}}_{\text{二级放大}}$

    (3) 0.370 g/L

    (4) 0.56 mL。结果表明:利用"化学放大"反应,可以用常量滴定方法测定低含量 I^-,并可降低测量的相对误差,提高准确度

16. (1) 5/3 分别用 $KMnO_4$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 为氧化剂监测同一天然水体中需氧有机物含量的测定数据,因氧化剂的不同和数据表示方法的不同而有差异,但由于同为化学氧化,氧化剂不影响测定数据的高度相关性,所以天然水体水质标准中所定高锰酸盐指数和 COD_{Cr} 的上限数据,都一样用来表示水中需氧有机物容许含量的相对最大极限值。

    (2) 水中需氧有机物含量低因为氧化需氧有机物的氧化剂用量,与氧化需氧有机物的氧气实际消耗量呈正相关,所以高锰酸盐指数(或 COD_{Cr})低,就应水体消耗溶解氧少,而水中溶解氧含量高,根据是水中需氧有机物的含量低。

    (3) 7.9 mg/L,Ⅳ,MnO_4^- 的红色刚好褪去,表示已按操作规定相对完成了水中需氧有机物的氧化。故可用题给数据计算高锰酸盐指数。

    (4) $K_2Cr_2O_7 + 6(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 + 7H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 6(NH_4)_2SO_4 + 7H_2O$ 480 mg/L

17. (1) $c(Na_2CO_3) = \frac{c(HCl) \times V_2(HCl)}{V(液)}$, $c(NaOH) = \frac{c(HCl) \times [V_1(HCl) - V_2(HCl)]}{V(液)}$

    (2) $c(NaOH) = \frac{c(HCl) \times V_4(HCl)}{V(液)}$, $c(Na_2CO_3) = \frac{c(HCl) \times [V_3(HCl) - V_4(HCl)]}{2V(液)}$

    (3) 不能。第二份溶液若用酚酞指示剂能指示,则 $NaOH \longrightarrow H_2O$,$Na_2CO_3 \longrightarrow NaHCO_3$;若以甲基橙为指示剂,则 $BaCO_3$ 将有部分溶解

    (4) (1)步骤可以。原因是用双指示剂法测定混合碱中 $NaHCO_3$、Na_2CO_3 的浓度

18. (1) 藻类狂长主要是 N、P 等元素含量超标。因氮肥、复合肥、农药的过量施用,流到三大湖中造成污染

(2) 引起藻类大量繁殖的最主要元素是N,它以氨或铵(即NH_3或NH_4^+)形态进入湖水中。测定含氮量的方法:把水样碱化,将氨蒸出,用过量的硫酸标准液(或硼酸标准液)吸收,然后以氢氧化钠滴定剩余的硫酸[或用盐酸滴定$(NH_4)_2B_4O_7$]

(3) $4CN^- + 5O_2 + 2H_2O = 4CO_2 + 2N_2 + 4OH^-$($H^+$参加反应代替水也可以)

$BOD = 1.25 \times 7.5 \times 10^{-5} \times 3.2 \times 10^4 = 3.0\, mg\, O_2/dm^3$

(4) ①0.40 $KMnO_4 \sim 2.5[O] \sim 1.25\,O_2$ ②$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$

$Na_2C_2O_4$共消耗$KMnO_4$ $V = 0.02500 \times 10 \times 0.4/0.01000 = 10.0\,cm^3$,与水中还原性物质反应的$KMnO_4$为$7.0\,cm^3$,$COD = 0.40 \times 7.0/0.1 = 28\,mg\,O_2/dm^3$ 以富营养化污染为主体的热点环保知识的考查,既考了有关常识和NH_4^+的测定方法,又介绍了BOD和COD的有关内容和计算方法,后两题为分析化学内容,注意计算中的有效数字

19. (1) $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$ $2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$

(2) $KMnO_4$得电子$0.0500 \times 30.00 \times 5 = 7.50\,mmol$ Cl^-,离子失去电子:$0.100 \times 25.00 = 2.50\,mmol$

Fe^{2+}离子失去:$7.50 - 2.50 = 5.00\,mmol$

∴ 盐酸羟胺中的羟胺失去5.00 mmol电子:$5.00 \div 2.50 = 2$

∴ 生成N_2O:$2Fe_2(SO_4)_3 + 2NH_2OH \cdot HCl = 4FeSO_4 + N_2O + 2HCl + 2H_2SO_4 + H_2O$

20. (1) ①把电极插入溶液,转动,并通电 ②当电流变得很小时,在通电状态下取出电极,关电源 ③用蒸馏水浸洗电极数次,以热风烘干后,称重,再分别减去各自铂电极的质量

(2) ①$Pb^{2+} + 2H_2O - 2e \longrightarrow PbO_2 + 4H^+$ ②$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$

21. (1) 排水收集 (2) 过滤 长颈漏斗、玻棒、烧杯

(3) ②$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$ ③$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$

(4) CaC_2 (5) 饱和碳酸氢钠溶液 浓硫酸 向上排气法

第四节

1. B 2. D 3. C 4. D 5. B 6. D 7. C 8. B 9. D 10. C 11. D 12. B

13. (1) FeS_2 (2) $4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$

14. 铁盐 铁盐溶液有颜色 RH ROH 反序,$M^{n+} + nOH^- = M(OH)_n\downarrow$,会造成堵塞

15. ②淀粉试液 (4) ②滴定管 ③滴定管塞 锥形瓶中溶液的颜色变化 溶液紫色不消失

(5) 990 (6) 摇动会加速溶解的氧与维生素C的作用

16. (1) $CO + PdCl_2 \cdot 2H_2O = Pd\downarrow + CO_2 + 2HCl + H_2O$

(2) $2CuCl_2 + PdCl_2 \cdot 2H_2O = 2CuCl + Pd\downarrow + 4HCl + 2H_2O$

(3) $4CuCl + O_2 + 4HCl = 4CuCl_2 + 2H_2O$

(4) 吸水,为反应的顺利进行起到了降低反应条件的作用

17. (1) ①NO ②稀硝酸 铜屑 蒸馏水 ③乙可以 ④$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$

⑤铜片不断减少 溶液变蓝色 溶液有无色气体逸出 瓶内变成红棕色气体

(2) 可能是的。配不同浓度的$Cu(NO_3)_2$溶液,或用$Cu(NO_3)_2$晶体,先配成饱和溶液,不断用水稀释,观察现象 向$Cu(NO_3)_2$溶液不断通入NO_2气体,观察,可以作用判断

18. (1) ①d;a、e②f;a、c③b;c、e (2) F、B、E

(3) 小于 浓盐酸随反应的进行而变为稀盐酸,从而使反应停止

19. (1) 甲 (2) 使SO_2尽可能被除去,E中溶液不褪色,确定SO_2除尽

(3) $NaHCO_3$与SO_2反应会生成CO_2,使原有CO_2气体的质量增大

(4) $BaCO_3$ (5) 过滤 洗涤 称量

20. (1) 检查装置的气密性 (2) 水与浓硫酸作用放热,有利于SO_2的放出

(3) ①检查装置的气密性 ②水与浓硫酸作用放热,有利于 SO_2 的放出 ③缓冲,防止倒吸

(4) 浓硫酸 ①干燥 SO_2 和 O_2 ②使 SO_2 和 O_2 混合均匀 ③通过观察控制气体比例和气流速度

(5) 温度过高不利于 SO_3 的生成,且影响催化剂的活性 (6) 无(白)色晶(固)体

(7) 防止水蒸气与 SO_3 接触 (8) 用 NaOH 溶液吸收

21. (1) 冰块或 $CaCl_2$ 冰水 (2) 浓硫酸

(3) 酒精与水互溶,强烈吸收白磷表面的水分 (4) 略

22. (1) $Fe(OH)_3$ (2) E、H A、D

(3) g、a、b、c、d、f $2NaCl + H_2SO_4(浓) \xrightarrow{\triangle} Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ 一是吸收装置(B)产生的 HCl 气体以防止污染空气;二是吸收由装置(B)产生的水蒸气;防止空气中水气进入反应器(B)中

(4) $\dfrac{107(W_1 - W_2) - 72W_3}{107W_1} \times 100\%$

23. (1) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{浓硫酸\triangle} CO_2 + CO + 3H_2O$ (2) a、e、d、g、f、c、b、h (3) C、D、A、B、E、F

(4) 作缓冲瓶 既防止反应物冲出,又防止 NaOH 洗气瓶中 NaOH 溶液倒溢。吸收气体中水蒸气

(5) CO 是窒息性毒气,污染环境 点火燃烧,使 $CO \longrightarrow CO_2$

24. (1) 饱和食盐水,吸收 Cl_2 中 HCl

(2) ①干燥吸收水分 ②让反应气首先在此混合均匀 ③观察两管口冒出气泡数目来调控气体的流速,控制进气量

(3) $\frac{1}{4} < [n(CH_4):n(Cl_2)] < 1$

(4) ①作为 KI 的载体,分散度大,使反应物充分有效地接触 ②除去大部分的 Cl_2

(5) 防止倒吸,起安全作用 分液 (6) ③①②

25. (1) B 膨胀,A 收缩 A 膨胀,B 收缩 与乙同 与乙同

(2) $SO_2 + 2OH^- = SO_3^{2-} + H_2O$ $Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 = SO_2\uparrow + 2NaHSO_4 + H_2O$

$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{酵母} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$ $2Al + 2OH^- + 2H_2O = 2AlO_2^- + 3H_2$

或 $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 3CO_2\uparrow + 3CH_4\uparrow$

(3) 甲稍有增大 乙、丙、丁不变

26. (1) 向外轻轻拉动注射器的活塞 浸没在水中的玻璃导管口有气泡冒出

(2) 蓝 无 $SO_2 + I_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI$

(3)

分组	第一小组	第二小组
抽气次数	120	140
SO_2 含量/$mg \cdot m^3$	0.53	0.46

三级 第一次 抽气速度过快,造成空气中 SO_2 无法与碘水充分反应产生较大的误差。

27. (1) 浓氨水 $CaO + NH_3 \cdot H_2O = Ca(OH)_2 + NH_3\uparrow$ (2) 吸收氨气,防倒吸

(3) 防止氨与空气混合出现事故 (4) $Ar(O) = \dfrac{22.4(m_1 - m_2)}{n}$

28. (1) ①有溴气化,反应器下部呈沸腾状 ②白雾出现 (2) 连通器,液体易于流下

(3) 下部,减少物质交换

(4) 吸收挥发出来的溴,让产生的 HBr 不易被吸收 $AgNO_3$ 检验产物 HBr 安全作用

29. (1) ① ② ③ ④

(2) 使密度较浓硫酸小的浓盐酸顺利流到底部,能顺利产生 HCl 气体

(3) C 中的发烟硫酸不再吸收 HCl 时,表示已生成大量氯磺酸,此时加热蒸出氯磺酸;C。

(4) 产生大量白雾　$HSO_3Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl\uparrow$

(5) 加一倒扣漏斗于烧杯水面上的吸收装置　防止 HCl 气体逸出扩散到空气中污染环境

30. (1) $CH_3OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3Cl + H_2O$　(2) 防止倒吸(或安全瓶)

(3) $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$　$CH_3Cl + NaOH \longrightarrow CH_3OH + NaCl$

(4) $2CH_3Cl + 3O_2 \xrightarrow{燃烧} 2CO_2 + 2H_2O + 2HCl$

(5) 可充分反应,转化为 CH_3Cl(提高 CH_3OH 的转化率)

(6) CH_3OH 的沸点较低,受热易挥发,致使一部分未反应即逸出　(7) a、c

(8) 甲醇的水溶液、盐酸及饱和 CH_3Cl 的稀溶液

31. (2) 可能是空气中的 N_2、CO_2、O_2 中几种共同作用的结果。①又回到亚甲蓝　②被葡萄糖还原了　③首先亚甲蓝被葡萄糖还原,还原后的无色物,又被空气中氧气氧化,成为亚甲蓝。反复作用。

竞赛试题精选

模拟试卷一

1. C　2. B　3. A　4. C　5. D　6. B　7. C、D　8. A　9. C　10. C　11. B、C　12. D　13. A　14. B　15. D　16. C　17. B　18. D　19. C　20. A

21. 河水、井水中的 HCO_3^- 跟 Al^{3+} 反应生成 $Al(OH)_3$: $Al^{3+} + 3HCO_3^- = Al(OH)_3 + 3CO_2\uparrow$　蒸馏水中没有适量能和 Al^{3+} 反应的 HCO_3^-,且明矾水解微弱,所以没有 $Al(OH)_3$ 生成

22. ①$Ca(OH)_2$　生成白色沉淀　②$2Co^{2+} - 2e^- \longrightarrow 2Co^{3+}$　$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$

③$6Co^{3+} + CH_3OH + H_2O = CO_2\uparrow + 6Co^{2+} + 6H^+$

23. $FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$　$\Delta H = -11\ kJ/mol$

24. Mg　Mg_3N_2　MgO　NH_3　$Mg(OH)_2$　O_2　$MgCl_2$　Cl_2

25. ① $\left[Si(CH_3)(CH_3) \right]_n \xrightarrow{400℃} \left[SiH(CH_3)-CH_2 \right]_n$　② $\left[SiH(CH_3)-CH_2 \right]_n \xrightarrow{1\,200℃} [SiC]_n + nCH_4(g) + nH_2(g)$

③$3SiH_4 + 4NH_3 \xlongequal{高温} Si_3N_4 + 12H_2$　④原子　⑤熔点高　⑥硬度大(耐磨)

26. (1) 打开分液漏斗活塞,将下层液体放入烧杯内,把上层液体从分液漏斗上口倒出

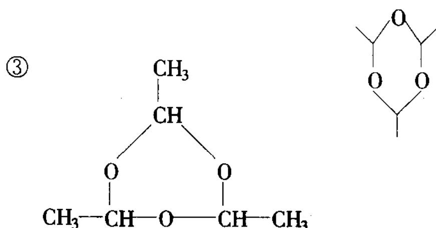
(2) 取少量下层水溶液,滴加石蕊试液,如果溶液呈红色,说明部分乙醛已被氧化

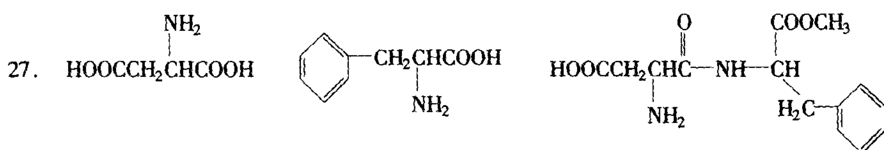
(3) $CH_3CHO + H_2SO_4(浓) \longrightarrow 2C\downarrow + SO_2\uparrow + 3H_2O$

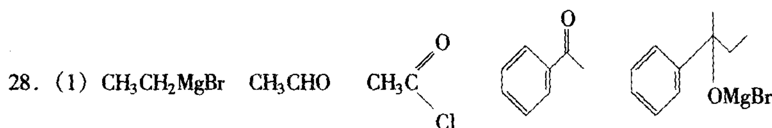
(4) ①使水蒸气冷凝回流,防止硫酸浓度变大,以免乙醛被氧化　b

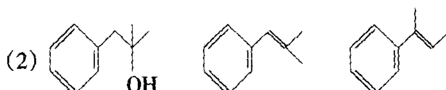
②易溶于水　及时撤除导管,防止发生倒吸现象

③



27. 

28. (1) 

(2) 

29. (1) 设此时顺式、反式分别为 x 和 $1-x$

则：$\frac{1-x}{x}=3.20$　$x=0.238$(或 23.8%)　$1-x=0.762$

答：此时顺式为 0.238，反式为 0.762

(2) $-2.882\ \mathrm{kJ/mol}$

30. (1) $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$　$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$

(2) $KMnO_4$ 得到 $0.0500\times30.00\times5=7.50$ mmol 电子，其中 Cl^- 失去：$0.100\times25.00=2.50$ mmol 电子，Fe^{2+} 失去：$7.50-2.50=5.00$ mmol 电子，所以盐酸羟胺中的羟胺失去 5.00 mmol 电子。

$5.00\div2.5=2$

盐酸羟胺中的 N 失去 2 个电子，所以生成 N_2O，反应式：

$2Fe_2(SO_4)_3 + 2NH_2OH\cdot HCl = 4FeSO_4 + N_2O + 2HCl + 2H_2SO_4 + H_2O$

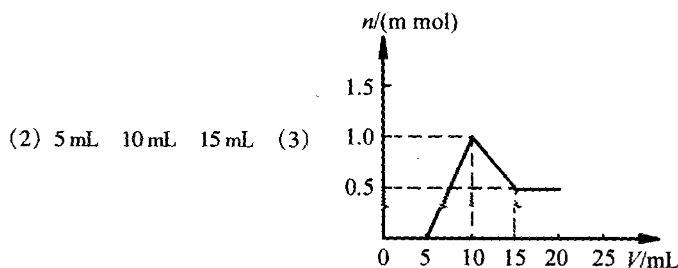
模拟试卷二

1. B　2. A　3. A　4. B　5. A　6. B　7. A　8. C　9. D　10. B　11. B、C　12. A　13. A、D　14. A、D　15. B　16. C　17. B、C　18. B　19. B、D　20. D

21. (1) $2H_3PO_4 + Ba(OH)_2 = Ba(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$　$Ba(H_2PO_4)_2 + Ba(OH)_2 = 2BaHPO_4\downarrow + 2H_2O$

$2BaHPO_4 + Ba(OH)_2 = Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 2H_2O$

(2) 5 mL　10 mL　15 mL　(3)



22. (1) Si_3N_4　原子晶体　(2) $SiCl_4$　H_4SiO_4(或 H_2SiO_3)

(3) ③$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$　⑤$SiO_2 + 4HCl = SiCl_4 + 2H_2O$

(4) $3Si(NH_2)_4 \xrightarrow[\text{高温}]{\text{隔绝空气}} Si_3N_4 + 8NH_3$

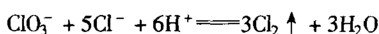
23. (1) $Cl_2 + H_2O = H^+ + Cl^- + HClO$　$2Fe^{2+} + Cl_2 = 2Fe^{3+} + 2Cl^-$

(2) $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{光}} CH_3Cl + HCl$　$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{\text{光}} CH_2Cl_2 + HCl$　$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{光}} CHCl_3 + HCl$　取代

大于

(3) O_3

(4) 不能　在酸性条件下，Cl^- 能被 ClO_3^- 氧化成 Cl_2，因而不能制得 ClO_2。



$ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ \xlongequal{} 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$

24. (1) 向外轻轻拉动注射器的活塞　浸没在水中的玻璃导管口有气泡冒出

(2) 蓝　无　$SO_2 + I_2 + 2H_2O \xlongequal{} H_2SO_4 + 2HI$

(3) 0.064　0.53　三级　第一　抽气速度过快，造成空气中 SO_2 无法与碘水充分反应，产生较大的误差

25. (1) 空气(或氧气)　$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow{Cu,\triangle} 2HCHO + 2H_2O$

(2) CuO　$CH_3OH + CuO \xrightarrow{\triangle} HCHO + H_2O + Cu$　(3) H_2O

(4) 检验装置的气密性　将管口伸入水中，手握试管，若 C 管水中有气泡，装置气密性良好

(5) A、B　A 水浴，B 酒精灯加热　B　撤出 C 中导管　防止倒吸　气球内空气进入反应装置，装置内气体压强增大

(6) 甲　制得的 HCHO 溶液浓度大

26. (1) 易(1 分)　(2) $\left[\begin{matrix}H:\ddot{O}: \\ :\ddot{S}:\ddot{O}:\end{matrix}\right]^-$ 或 $[H:\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}:]^-$

(3) $HOSO^-(HSO_2^-) + OH^- \xlongequal{} SO_2^{2-} + H_2O$　(4) 蛋白质

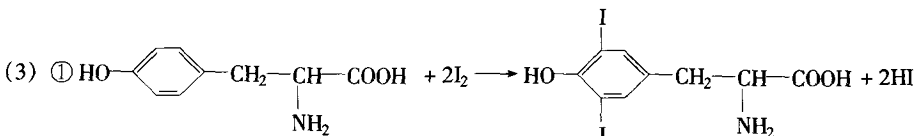
(5) $\left[CH_2—O\right]_n$　$C_6H_{12}O_6$

(6) ①CH_3COOH　$HCOOCH_3$　② $\begin{matrix}CHO \\ | \\ CH_2OH\end{matrix} + H_2 \xrightarrow[\triangle]{催化剂} \begin{matrix}CH_2—OH \\ | \\ CH_2—OH\end{matrix}$

③ $5\begin{matrix}COOH \\ | \\ COOH\end{matrix} + 2MnO_4^- + 6H^+ \xlongequal{} 10CO_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

27. (1) C　(2) $KI + 3H_2O \xlongequal{电解} KIO_3 + 3H_2\uparrow$

(3) ①



②$CH_3—CH(NH_2)—COOH$

(4) 1 kg 食盐中含碘元素的质量为 10.16 mg，所以该加碘盐不合格

模拟试卷三

1. C　2. D　3. B、D　4. B　5. B　6. D　7. A　8. C　9. C　10. A、C　11. B　12. B　13. B　14. D　15. D

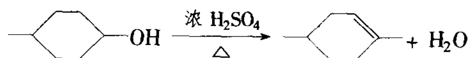
16. (1) $FeCl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2HCl$　$Fe(OH)_2 \xlongequal{高温} FeO + H_2O$　$FeO + H_2 \xlongequal{高温} Fe + H_2O$

(2) $2Fe + 3H_2O(g) \xlongequal{高温} Fe_2O_3 + 3H_2\uparrow$

(3) 不能。$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \xlongequal{} 4Fe(OH)_3$　$2Fe(OH)_3 \xlongequal{高温} Fe_2O_3 + 3H_2O$

17. (1) $CH_3COOCH\!=\!CH_2$　$CH_3COO—C_6H_4—CH_3$

(2) $CH_3CHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{加热} CH_3COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$

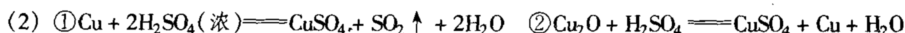


18. (1) 因排空气法收集CO_2,一般不易排净空气,所以试管中的CO_2有空气混入,其不与碱反应

(2) 因浓度不如6 mol/LNaOH溶液大,反应速率比其低。

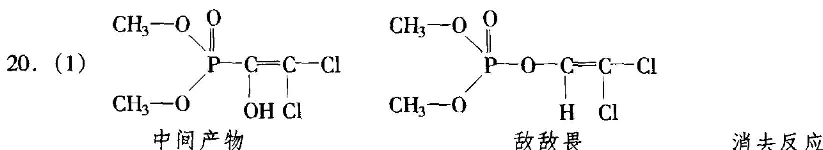
(3) 因浓度过大在液面迅速产生$Na_2CO_3\cdot 10H_2O$晶膜阻碍NaOH与CO_2气体接触,甚至不能接触而使反应停止

19. (1) H_2SO_4 Cu_2S



(2) ①$Cu + 2H_2SO_4(浓) = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$ ②$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O$

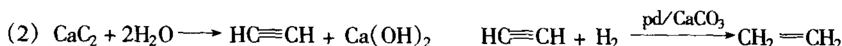
20. (1)



中间产物 敌敌畏 消去反应

(2) 乙炔跟水加成反应先生成乙烯醇,再重排成乙醛;乙二醇脱水先生成乙烯醇,再排成乙醛

21. (1) a、e、d、f、g、b、c(f、g可调换)



(2) $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC\equiv CH + Ca(OH)_2$ $HC\equiv CH + H_2 \xrightarrow{pd/CaCO_3} CH_2=CH_2$

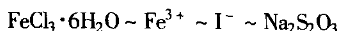
(3) 除去杂质气体 杂质气体会使催化剂中毒,造成实验失败

(4) 饱和食盐水 通过调节分液漏斗的开关,降低食盐水的流速

(5) H_2、C_2H_4、C_2H_2 B (6) 50%

(7) 将含有炔烃的烯烃与适量氢气混合,多次通过林德拉催化剂

22. 设$FeCl_3\cdot 6H_2O$在样品中的含量为x,依题意有关系式:



$FeCl_3\cdot 6H_2O \sim Fe^{3+} \sim I^- \sim Na_2S_2O_3$

270.5 g 1 mol

$0.5x$ $0.100\times 0.018\,17$ mol

$x = (270.5\text{ g}\times 0.100\times 0.018\,17\text{ mol})/0.5\text{ g}\times 1\text{ mol} = 98.3\%$,属于三级品

23. A为CrO_2Cl_2 B为$BaCrO_4$ C为$Cr_2O_7^{2-}$ D为$Ba(ClO_4)_2$ E为$Cr(OH)_3$ F为$NaCrO_2$ G为Na_2CrO_4 H为$Na_2Cr_2O_7$ I为CrO_5 J为Cr^{3+} K为O_2

24. 设起始时加入100 mol CH_4、500 mol H_2O,平衡时体系中含有x mol CO,那么有

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$$

8.8 mol $(500-2\times 91.2+x)$ x $4\times 91.2-x$

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

x $(500-2\times 91.2+x)$ $91.2-x$ $4\times 91.2-x$

对于后一可逆反应,由于反应前后气体分子数相同,所以其$K_c = K_p$,相应物质的量可直接代入平衡常数表达式中进行计算。从而求得:

$p(CO) = 0.035\,7\times 10^5$Pa, $p(CO_2) = 0.080\,9\times 10^5$Pa, $p(H_2) = 0.431\times 10^5$Pa, $p(H_2O) = 0.442\times 10^5$Pa, $p(CH_4) = 0.010\,1\times 10^5$Pa

25. (1) 绿色的化合物最可能的结构是$[Co(NH_3)_3(H_2O)Br_2]Br$。它有三种几何异构体,其中面式几何异构体有旋光性

(2) 红色溶液中化合物最可能的结构是$[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]Br_3$。它有两种几何异构体,其中面式几何异构体有旋光性

26. FeS 1.000 g FeS的物质的量为0.011 364 mol;

从"0.386 g气体C在1.01×10^5Pa和27℃时的体积为0.280 L"可计算出气体C的相对分子质量为33.9

1.582g 浅绿色含结晶水的晶体 D 相当于 0.005 69 mol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$，所以 100.0 mL 溶液中有 0.011 364 mol Fe^{2+}

模拟试卷四

1. B 2. D 3. B 4. B 5. B 6. B、C 7. B、C 8. C 9. B 10. A 11. B 12. A 13. B、D
14. B 15. B、C 16. B 17. B、C 18. C 19. A 20. C 21. B 22. C 23. D 24. D
25. D 26. C

27. 硫铵 普钙

28. (1) 用硝酸银溶液喷洒，光照，留有汗渍处会出现清晰指纹
(2) 把留有汗渍处和油脂物品放在碘蒸气上薰一会，会出现清晰指纹

29. (1) 检查装置气密性 (2) 小于 形成原电池 (3) 浑浊；H_2 (4) $H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O$
(5) 稳定压强 (6) B

30. (1) ③ ② (2) [环丁烷结构式] (3) $CH_3COCH_2CH_2COOH$ (4) $\mathrm{-[\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_2O]_n-}$

31. (1) $C_6H_5-CH_2-C\equiv CH$ $C_6H_5-CH_2-CBr_2-CHBr_2$ $C_6H_5-CH_2-CH(OH)-COOH$

(2) $n\,C_6H_5-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{催化剂} \mathrm{-[CH(CH_2C_6H_5)-CH_2]_n-}$

(3) $n\,C_6H_5-CH_2-CH(OH)-COOH \xrightarrow{催化剂} \mathrm{-[OCH(CH_2C_6H_5)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}]_n-} + nH_2O$ (4) 取代

32. (1) HNO_3 $NaOH$ NH_3 NH_4NO_3 $Ba(NO_3)_2$ $MgSO_4$ $ZnSO_4$ $Al_2(SO_4)_3$
(2) $Mg(OH)_2$、$Zn(OH)_2$、$Al(OH)_3$
(3) $Mg(OH)_2 + 2NH_4NO_3 = Mg(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_2O$ $Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$
$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$

33. (1) FeI_2、$Fe(NO_3)_2$ $FeCl_3$、$Fe(NO_3)_3$ (2) C (3) 加热升华 萃取分液
(4) 用淀粉试液，取待测液于试管中，向试管里滴加淀粉液，若变蓝可得到检验
(5) AgI 易感光。$2AgI \xrightarrow{CEO} 2Ag + I_2$

34. (1) $CH_2=CHCH=CH_2$ $HOCH_2CH=CHCH_2OH$
(2) ②$BrCH_2CH=CHCH_2Br + 2NaOH \longrightarrow HOCH_2CH=CHCH_2OH + 2NaBr$
⑤$HOOCCHClCH_2COOH + 2NaOH \longrightarrow NaOOCCH=CHCOONa + HCl + 2H_2O$
⑧n [马来酸酐：O=C–O–C=O 环，HC=CH] $\xrightarrow{催化剂}$ [聚马来酸酐：$\mathrm{-[HC-CH]_n-}$ 环含 O=C–O–C=O]

35. (1) HCOOH 化学方程式略 (2) HCOOH 分子间存在氢键，其缔合程度与温度相关